

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE MEDICINA

Departamento de Medicina Física y Rehabilitación
(Hidrología Médica)



TESIS DOCTORAL

Propiedades físico-químicas de materiales susceptibles de ser utilizados en la preparación de peloides

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Miguel Ángel Fernández Torán

Directores

Francisco Maraver Eyzaguirre
Francisco Armijo Castro

Madrid, 2014



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE MEDICINA

**DEPARTAMENTO DE “MEDICINA FÍSICA Y
REHABILITACIÓN. HIDROLOGÍA MÉDICA”**

**PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE MATERIALES
SUSCEPTIBLES DE SER UTILIZADOS EN LA
PREPARACIÓN DE PELOIDES**

TESIS DOCTORAL

MIGUEL ANGEL FERNANDEZ TORAN

MADRID 2013



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE MEDICINA

DEPARTAMENTO DE MEDICINA FÍSICA
Y REHABILITACIÓN. HIDROLOGÍA MÉDICA

FRANCISCO MARAVER EYZAGUIRRE, PROFESOR TITULAR DEL
DEPARTAMENTO DE MEDICINA FÍSICA Y REHABILITACIÓN.
HIDROLOGÍA MÉDICA DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE
MADRID

FRANCISCO ARMIJO CASTRO, PROFESOR HONORÍFICO DEL
DEPARTAMENTO DE MEDICINA FÍSICA Y REHABILITACIÓN.
HIDROLOGÍA MÉDICA DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE
MADRID

INFORMAMOS, que Don **MIGUEL ÁNGEL FERNÁNDEZ TORÁN**, ha
realizado bajo nuestra supervisión el trabajo de investigación titulado:
**“PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE MATERIALES SUSCEPTI-
BLES DE SER UTILIZADOS EN LA PREPARACIÓN DE PELOIDES”**. En
este trabajo se llegan a unas conclusiones finales que son reflejo del
conocimiento de estos materiales y de su aplicación en centros termales. El diseño
y la metodología empleados son apropiados, y el tema desarrollado reúne la
originalidad y el interés necesario, así como los demás requisitos formales
exigibles para que pueda ser presentado y defendido públicamente para optar al
Grado de Doctor por esta Universidad

Madrid, a 30 de octubre de 2013

A mi mujer Concha y mis hijas Clara y Lucía

Agradecimientos

En primer lugar deseo expresar mi agradecimiento a los directores de esta Tesis, Prof. Dr. Francisco Maraver Eyzaquirre, por haberme dado la oportunidad de hacerla. Lo considero como el verdadero motor de la hidrología científica en este momento en España y maestro de las nuevas generaciones de hidrólogos españoles y al Prof. Dr. Francisco Armijo Castro, por su dirección y consejos que han sido indispensable para desarrollar todos los trabajos que ha habido que efectuar.

Pero no puedo olvidar y agradecer especialmente a todos los profesionales y empresas que han colaborado y sin cuya ayuda tampoco se podría haber desarrollado este trabajo y entre las que destaco:

A la doctora Iluminada Corvillo Martín por su colaboración en la búsqueda de información sobre termoterapia y sus sistemas de aplicación.

A los analistas de laboratorio Izaskun Hurtado Corral y José Manuel Ejeda Manzanera por su ayuda y colaboración en las tareas de laboratorio.

A todos los miembros del Departamento de Medicina Física y Rehabilitación. Hidrología Médica por su toda la ayuda recibida desde mi incorporación al mismo.

A la empresa IESMAT y a sus técnicos Jesús Puebla y David Grela por su generosa ayuda en la medida del tamaño de partícula de los productos incluidos en esta memoria.

A la empresa METTLER TOLEDO y especialmente a su técnico Mariano Pascual por su cooperación cediendo el equipo para la determinación del calor específico de los productos.

A la empresa Fisher Scientific y a sus técnicos Carmen Muñoz y Jaume Sors por la construcción de las probetas especiales para la determinación del índice de hinchabilidad.

Al CAI de Químicas de la Universidad Complutense y en especial a la doctora Marina Parras por su ayuda en la determinación de la composición química de los productos.

Al CAI de Geológicas de la Universidad Complutense y a los doctores Sol López Andrés y Xabier Arroyo Rey por su ayuda en la determinación de la composición mineralógica de los productos.

DEDICATORIA

AGRADECIMIENTOS

ÍNDICE..... 6

ABSTRACT/ RESUMEN 11

CAPITULO I

I.A. INTRODUCCIÓN 19

I.B. OBJETIVOS..... 21

I.C. ESTRUCTURA DE LA TESIS 22

CAPITULO II. PELOTERAPIA: ESTADO DEL ARTE

II.A. ANTECEDENTES..... 23

II.B. CONCEPTO DE PELOIDE..... 25

II.C. CLASIFICACIÓN DE LOS PELOIDES..... 25

II.D. MATERIALES QUE LOS COMPONENTEN 27

II.E. MECANISMO DE ACCIÓN..... 27

II.F. APLICACIONES TERAPEUTICAS 30

CAPITULO III. PROCESOS DE TRASPORTE DE CALOR

III.A. PROCESOS REVERSIBLES E IRREVERSIBLES 31

III.B. TRASPORTE DE CALOR POR CONDUCCIÓN..... 31

III.C. FENÓMENOS DEBIDOS A UN GRADIENTE DE
TEMPERATURA 33

III.C.1. Ecuación que rige el fenómeno de transporte de calor 33

III.C.2. Tiempo de Relajación 33

III.D. CAPACIDAD CALORÍFICA..... 34

III.D.1. Medida del calor específico 36

CAPÍTULO IV. TEXTURA DE LOS MATERIALES

IV.A. DEFINICIÓN DE TEXTURA	37
IV.B. TAMAÑO DE PARTÍCULA.....	37
IV.C. HINCHABILIDAD	38
IV.D. TEXTURA SENSORIAL	38
IV.E. TEXTURA INSTRUMENTAL	39
IV.F. TEXTURÍMETROS.....	40
IV.G. PARÁMETROS DE TEXTURA	41
IV.G.1. Dureza	41
IV.G.2. Adhesividad	41
IV.G.3. Cohesividad.....	42
IV.G.4. Elasticidad.....	42
IV.H. VARIACIÓN DE LA TEXTURA CON EL CONTENIDO	
EN AGUA	42
IV.H.1. Humedad de referencia	44
IV.H.2. Humedad de semitransición para la dureza.....	44
IV.H.3. Adhesividad de referencia.....	46
IV.H.4. Humedad de semitransición para la adhesividad	46

CAPÍTULO V. MATERIALES UTILIZADOS

V.A. DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES	47
V.B. DATOS DE PROVEEDORES.....	48

CAPÍTULO VI. TRABAJO EXPERIMENTAL

VI.A. ANÁLISIS MINERALÓGICO	57
VI.A.1. DRX	57
VI.A.2. Método	57

VI.A.2.a. Equipo	57
VI.A.2.b. Tratamiento de la muestra	57
VI.A.3. Identificación de los minerales	58
VI.B. COMPOSICIÓN QUÍMICA	59
VI.B.1. Fluorescencia de rayos X	59
VI.B.2. Método	60
VI.B.2.a. Equipo	60
VI.B.2.b. Tratamiento de la muestra	60
VI.C. COMPOSICIÓN CENTESIMAL	60
VI.C.1. Sólidos	60
VI.C.2. Humedad	60
VI.C.3. Cenizas	61
VI.C.4. Método	61
VI.C.4.a. Equipo	61
VI.D. TAMAÑO DE PARTÍCULA	61
VI.D.1. Definición	61
VI.D.2. Método	61
VI.D.2.a. Equipo	62
VI.D.2.b. Tratamiento de la muestra	65
VI.D.3. Clasificación según Pharmaceutical Dispensing	65
VI.E. HINCHABILIDAD	66
VI.E.1. Definición	66
VI.E.2. Método	66
VI.E.2.a. Equipo	67
VI.F. CALOR ESPECÍFICO	67

VI.F.1. Definición.....	67
VI.F.2. Medida del calor específico	67
VI.F.3. Método	67
VI.F.3.a. Equipo	67
VI.F.3.b. Tratamiento de la muestra	67
VI.G. CURVAS DE ENFRIAMIENTO	68
VI.G.1. Descripción	68
VI.G.2. Método	69
VI.G.2.a. Equipo	69
VI.H. TEXTURA INSTRUMENTAL	70
VI.H.1. Descripción	70
VI.H.2. Método	70
VI.H.2.a. Equipo	70
VI.H.2.b. Tratamiento de la muestra	70
VI.H.3. Medida de la textura instrumental.....	71
VI.I. VARIACION DE LA TEXTURA CON EL CONTENIDO	
 EN AGUA.....	71
VI.I.1. Descripción	71
VI.I.2. Método	71
VI.I.2.a. Equipo	71
VI.I.2.b. Tratamiento de la muestra	71
CAPÍTULO VII. RESULTADOS	
VII.A. ANÁLISIS MINERALÓGICO.....	73
VII.B. COMPOSICIÓN QUÍMICA.....	82
VII.C. COMPOSICIÓN CENTESIMAL.....	83

VII.D. TAMAÑO DE PARTÍCULA.....	84
VII.E. HINCHABILIDAD	90
VII.F. CALOR ESPECÍFICO	91
VII.G. CURVAS DE ENFRIAMIENTO DE LOS PELOIDES.....	93
VII.H. TEXTURA INSTRUMENTAL	101
VII.I. VARIACIÓN DE LA TEXTURA CON EL CONTENIDO EN AGUA	107
VII.I.1. Variación de la dureza.....	107
VII.I.2. Variación de la adhesividad	115
VII.I.3. Variación de la cohesión y elasticidad.....	122
CAPÍTULO VIII. DISCUSIÓN	123
CONCLUSIONES	159
NOTAS.....	161
BIBLIOGRAFÍA	181
ANEXO I.....	201
ANEXO II.....	205
ANEXO III	209
ANEXO IV	210

ABSTRACT

Introduction

The application of peloids techniques has been used in thalassotherapy establishments and spas since immemorial times as thermotherapy. The best results being obtained in diseases affecting the musculoskeletal system and the skin.

The identification of new products, solid phases, different clays to be used in the preparation of specific peloids has been a very fascinating job with immediate practical applications. This has been my recent dedication and has been the origin of this report.

This report is divided in two distinct parts: one theoretical, based mainly on bibliography, and another much more experimental.

The former outlines the history and current status of pelotherapy, the physical processes applied to thermotherapy and those related to the mechanical properties that study and identify the texture of the products.

The latter comprises all the experimental work required for the knowledge and identification of the products that includes: the mineralogical analysis, the chemical composition, the complete composition, the particle size measurement, the specific heat and the swelling. Extemporaneous peloids have also been prepared with distilled water in order to study the heat transfer curves and the instrumental texture as well as its variation depending on the water content.

The products chosen for this study are of two types: some, that we name inorganic, that do not contain carbon chains in their structure (clays), and others that will be named organic, that do have carbon chains in their skeleton, some only having carbon atoms in their composition.

Objectives

The main purpose of this memory was to study the composition and the mechanical and thermal properties of a series of commercial solid products suitable for the preparation of peloids with appropriate qualities for therapeutic or cosmetic use.

This condition is an important milestone in the production of these therapeutic agents by providing a constant composition, which was not insured before, the traceability of its components, a quality assurance and above all, the possibility of preparing true peloids with specific features appropriate to each situation or purpose, be it therapeutic or cosmetic, and to the user.

Materials

Inorganic materials: ATOX, Bentonite Al, Bentonite Mg, Volcangel Bentonite, Kaolin G-40/7M, Kerolite, Palygel SMV and SPLF ELITE.

Organic materials: Avicel PH -101, PLANTOBALT , Milled peat.

Distilled water, obtained by a system consisting of a Fiesteen Cyclon distiller coupled to a Labconco Water Pro PS and Millipore Synergy UV.

Methods

The mineralogical study was performed by X-Ray Diffraction (XRD) using a Panalytical BV Diffractometer Model X'Pert PRO Alpha1 equipped with a copper tube operating at 45 KV and 45 mA.

The chemical composition was determined by X-ray fluorescence analysis using an Axios Panalytical spectrometer that measures wavelength dispersion (4kW power).

The percentage composition was obtained by drying the solid at 105 °C in an oven to constant weight. It is expressed as a percentage with respect to the overall peloid.

The particle size was determined by Laser Diffraction with Mastersizer 3000 from Malvern Instruments. To determine the dispersion we used Hydro EV compatible aqueous base as the dispersing unit for large volumes.

The swelling was studied following the method described in the ASTM D 5890-06, with 100 ml graduated cylinders with cap and 0.5 ml precision.

The specific heat of the products has been measured by a scanning calorimetric method using Mettler Toledo model DSC1, cooled by air, with STAR software for data collection and processing.

The cooling curves of the peloids prepared with distilled water were performed following the Rambaud technique with thermostatic baths, Lauda brand, Alpha RA 8 and E-100 models, thermocouple Cole-Parmer brand, model 91100-50, and the Program Origin 8 for calculating the cooling curves equation.

The instrumental texture was determined using the Brookfield LFRA texturometer, Texture Analyzer LFRA 1000 model. This equipment works in the 0-1000g range with a 0.10g resolution and an accuracy of ± 0.5 % of full scale.

Results

Mineralogical analyzes of the products demonstrated that ATOX, Bentonite Al, Bentonite Mg and Bentonite Volcangel are mainly made of smectites; Kaolin of kaolinite; Kerolite of stevensite; Palygel of palygorskite and SPLF of sepiolite.

In terms of percentage composition Bentonite Al, an inorganic product, was the one with the highest moisture (12.55 %) and Kaolin with the lowest (1.0 %). With regards to the organic materials tested, Millet peat had the highest moisture (31.96 %) and Avicel PH had the lowest (4.07 %).

The results of the particle size test of the inorganic products indicated that Kerolite had the highest value, Dv 50 (21.6 μm), and Bentonite Al had the lowest (9.49 μm). All the products were within a 10 μm range. Organic products gave values within a much wider range, PLANTOBALT had a value of 288 μm whereas Avicel PH- 101 had a value of 43,9 μm .

The swelling value is expressed in ml/2g. Here SPLF (40) had the highest value while kaolin had the lowest (5).

The specific heat, expressed in $\text{Jkg}^{-1} \text{K}^{-1}$, in the case of inorganic products had a maximum average value for SPLF (1.353) in the working range of peloids, 45 at 36 °C, and a minimum value for Palygel (0.765). Amongst the organic products, Avicel PH (1.420) had the maximum value while ground peat (1.148) had the minimum.

The cooling curves study indicated that the inorganic compound with the highest relaxation time in minutes was Palygel (10.04) and Kaolin (7.10) the lowest. Among organic products, PLANTOBALT had the highest value (10.45) while Millet peat (7.76) had the lowest.

The variation of the instrumental texture of the peloids prepared during this study with different percentages of water was quantified by evaluating the variations of their hardness and adhesiveness. With regards to the hardness, ATOX had the highest reference humidity (61.2%) and Kaolin (33.0%) had the lowest. ATOX also presents the maximum semi-transition humidity for hardness (6.43%), being Avicel PH 101 the one that showed the minimum value (2.50%).

As to the adhesiveness, Bentonite Al had the highest reference adhesiveness (8853.4 gs) and Avicel (2673.1gs) the lowest while ATOX presented the maximum semi-transmission humidity (6.91 %) with regards to adhesiveness while Kerolita (2.92 %) showed the minimal.

Conclusions

1. The bibliography on pelotherapy of the last 15 years shows that several research groups have contributed with their expertise to demonstrate that the anti-inflammatory, chondroprotective and immunological effects of peloids are related to their application in thermotherapy, to their chemical composition and to the sorption of mineral and organic substances as a result of a maturation process.
2. The use of peloids in thermotherapy is based on an irreversible process of heat transport that depends on a temperature gradient which generates a heat flow that is

transmitted by conduction. The cooling process follows Newton's law. The experimental equations applicable are those that govern the general physical phenomena of the cooling of a body and its parameters are used to characterize the product. We have used the parameter of the relaxation time (t_r), obtained from the cooling curves to classify peloids thermally.

3. The physical-chemical study on the texture of the peloids allows us to foresee its possible behavior when applied to the user's skin, and therefore foresee its tolerance. The hardness, adhesiveness, cohesiveness and springiness, instrumental texture parameters allow us to characterize the peloid.

4. To study the variation of peloid texture with different water contents and be able to characterize this process, we have used the following four parameters: reference humidity, semi-transition moisture for hardness, reference adhesiveness and semi transition moisture for adhesiveness.

5. The use of the eleven products studied, alone or combined, as the solid phase for peloid preparation makes it possible to reproduce peloids (from the point of view of heat transfer and instrumental texture) similar to those of many Spanish and foreign Health Resort Medicine.

6. The use of commercial products, some included in pharmacopoeias, ensures a consistency of the composition that could not be obtained previously, offering the traceability of the components, quality assurance and above all, the possibility of preparing specific peloids with known features that are the landmark of each Health Resort Medicine.

7. The knowledge of the physical-chemical composition of medical mineral waters and the characteristics of the possible solid phases allows the extemporaneous preparation of custom peloids suited for the needs of each user, thus increasing its therapeutic efficacy and increasing their added value.

RESUMEN

Introducción

La aplicación de los peloides se ha utilizado como técnica termoterápica en establecimientos balnearios y centros de talasoterapia, desde tiempo inmemorial, obteniéndose los mejores resultados en las afecciones de aparato locomotor y piel.

Identificar nuevos productos, fases sólidas, tipo arcillas para desarrollar peloides es un tema apasionante, con interés práctico inmediato y a esto he dedicado los trabajos que han dado cuerpo a esta memoria.

Esta se divide en dos partes bien diferenciadas, una teórica, basada fundamentalmente en la información bibliográfica y otra, de carácter experimental.

En la primera se exponen los antecedentes y la situación actual de la peloterapia, los procesos físicos que se aplican en la termoterapia y aquellos otros relacionados con las propiedades mecánicas que estudian la textura de los productos.

La segunda comprende el trabajo experimental necesario para el conocimiento de los productos, con el análisis mineralógico, la composición química, la composición centesimal, la medida del tamaño de partícula, de la hinchabilidad y del calor específico. También se han preparado peloides extemporáneos con agua destilada para estudiar las curvas de cesión de calor y la textura instrumental, así como la variación de ésta con el contenido en agua.

Los materiales escogidos como productos para estudiar su comportamiento en esta memoria son de dos tipos: unos que llamaremos inorgánicos, por no presentar cadenas carbonadas en su estructura y serán arcillas y otros orgánicos con cadenas carbonadas en su esqueleto, incluso solo constituidos por átomos de carbono.

Objetivos

El objetivo principal de esta memoria es estudiar la composición y propiedades mecánicas y térmicas de una serie de productos sólidos comerciales susceptibles de utilizarse para preparar peloides con cualidades adecuadas a su empleo terapéutico o cosmético.

Esta condición constituye un importante hito en la producción de estos agentes terapéuticos que aportarán además de una constancia de composición, que antes no estaba asegurada, una trazabilidad de sus componentes, una garantía de calidad y sobre todo, la posibilidad de preparar verdaderos peloides con unas características apropiadas a cada situación, finalidad, terapéutica o cosmética y usuario.

Materiales

Materiales inorgánicos: ATOX, Bentonita Al, Bentonita Mg Bentonita Volcangel, Caolin G-40/7M, Kerolita, Palygel SMV y SPLF ELITE.

Materiales orgánicos: Avicel PH -101, PLANTO BALT, Turba molida.

Agua destilada, obtenida por un sistema formado por un destilador Fiestreen Cyclon, acoplado a un equipo Water Pro PS de Labconco y un Synergy UV de Millipore.

Métodos

El estudio mineralógico se ha realizado por Difracción de Rayos X (DRX) mediante un Difractómetro de Panalytical B.V. modelo X'Pert PRO Alpha1 equipado con tubo de cobre trabajando a 45 KV y 45 mA.

La composición química se ha determinado mediante análisis por fluorescencia de rayos X con un espectrómetro Axios de Panalytical de dispersión de longitud de onda (de 4kW potencia).

La composición centesimal se ha basado en la desecación del sólido a 105 °C en estufa hasta peso constante. Se expresa en tanto por ciento con respecto al peloide total.

La granulometría se ha realizado por Difracción Láser con el equipo modelo Mastersizer 3000 de Malvern Instruments. Para la dispersión se ha empleado la unidad de dispersión de gran volumen Hydro EV compatible con base acuosa.

La hinchabilidad se ha realizado siguiendo el método descrito en la Norma ASTM D 5890-06, con probetas graduadas de 100 ml, con tapon, capaces de leer 0,5 ml.

El calor específico de los productos se ha medido con el equipo de calorimetría de Barrido modelo DSC1, enfriado por aire de la marca Mettler Toledo dotado del software STARe para la toma y tratamiento de datos.

Las curvas de enfriamiento de los peloides preparados con agua destilada se han realizado siguiendo la técnica de Rambaud con baños termostático, marca Lauda, modelos Alpha RA 8 y E-100, termopar, marca Cole- Parmer, modelo 91100-50, y el Programa Origin 8, para el cálculo de la ecuación de las curvas de enfriamiento.

La textura instrumental se ha determinado utilizando el texturímetro marca Brookfield LFRA, modelo Texture Analyzer LRFA 1000. El equipo trabaja en el rango de 0 a 1000 g con una resolución de 0,10 g, y una precisión de $\pm 0,5\%$ del fondo de escala.

Resultados

De los análisis mineralógicos resulta que los productos ATOX, Bentonita Al, Bentonita Mg y Bentonita Volcangel están constituidos principalmente por esmectitas, el Caolín por caolinita, la Kerolita por estevensita el Palygel por palygorskita y el SPLF por sepiolita.

En cuanto a su composición centesimal el producto inorgánico Bentonita Al es el que presenta una mayor humedad (12,55 %) y el caolín la menor (1,0 %). En el caso de los materiales orgánicos, la turba molida presenta la mayor (31,96 %) y el Avicel PH la menor (4,07%).

La granulometría indica que en el caso de los productos inorgánicos, es la Kerolita la que presenta el valor más alto de el Dv 50; (21,6 μm), y la Bentonita Al la menor (9,49 μm), estando todos los productos agrupados en el orden de 10 μm . Los productos orgánicos tienen valores de 288 μm para el PLANTOBALT y 43,9 μm para el Avicel PH-101.

La hinchabilidad expresada en ml/2g tiene un valor más alto en el caso del SPLF (40) y el menor en el caolín (5).

El calor específico expresado en $\text{Jkg}^{-1} \text{K}^{-1}$ tiene, en el caso de los productos inorgánicos, un valor medio máximo para el SPLF (1,353) en el rango de trabajo de los peloides; 45 a 36 ° C, y un mínimo para el Palygel (0,765). En el caso de los orgánicos el máximo correspondió al Avicel PH (1,420) y el mínimo a la Turba molida (1,148).

El estudio de las curvas de enfriamiento nos indica que el producto inorgánico que tiene el mayor tiempo de relajación es, en minutos, el Palygel (10,04) y el menor el caolín (7,10). Entre los productos orgánicos, es el PLANTOBALT el que tiene el mayor valor (10,45) y la Turba molida el menor (7,76).

La variación de la Textura Instrumental de los peloides preparados con los productos objeto de esta memoria al modificar su porcentaje de agua se muestran en relación a la dureza y la adhesividad. En la relación a la dureza, ATOX presenta la mayor Humedad de referencia (61,2 %) y el Caolín la menor (33,0 %), y también ATOX (6,43 %) presenta la máxima Humedad de semitransición para la dureza (6,43 %) siendo el Avicel PH 101 el que muestra la mínima (2,50 %).

En relación con la adhesividad la Bentonita Al, presenta la mayor Adhesividad de referencia (8853,4 gs) y el Avicel (2673,1 gs) la menor, y ATOX (6,91 %) presenta la máxima Humedad de semitransición para la adhesividad siendo la Kerolita (2,92 %) la que muestra la mínima.

Conclusiones

1. De la revisión bibliográfica realizada de los trabajos de los últimos 15 años sobre peloterapia, se concluye que varios grupos de investigación han aportado conocimientos que demuestran sus acciones antiinflamatorias, condroprotectoras e inmunológicas que se atribuyen a su actividad termoterápica, composición química y a la sorción de sustancias minerales y orgánicas resultantes del proceso de maduración.
2. La acción termoterápica de los peloides se basa en un proceso irreversible de transporte de calor, basado en un gradiente de temperatura, que genera un flujo térmico,

que se transmite por conducción, su proceso de enfriamiento sigue la ley de Newton. Las ecuaciones experimentales que la rigen, corresponden al fenómeno físico general de enfriamiento de un cuerpo y sus parámetros sirven para caracterizar al producto. Hemos utilizado parámetro tiempo de relajación (t_r), obtenido de las curvas de enfriamiento para clasificar térmicamente los peloides.

3. Del estudio físico-químico sobre la textura de los peloides, podemos deducir su posible comportamiento al aplicarlo sobre la piel del usuario, y por tanto, se puede deducir su tolerancia. Utilizamos la dureza, adhesividad, cohesión y elasticidad; parámetros de la textura instrumental, para caracterizar el peloide.

4. Para el estudio de la variación de la textura de un peloide con su contenido en agua, y caracterizar este proceso, hemos deducido y se propone el uso de cuatro parámetros: humedad de referencia, humedad de semitransición para la dureza, adhesividad de referencia y humedad de semitransición para la adhesividad.

5. Con los once productos estudiados, solos o combinados, que pueden utilizarse como fase sólida para preparación de peloides, se pueden obtener resultados desde el punto de vista de la cesión de calor y la textura instrumental, similares a los de Centros Termale españoles y extranjeros.

6. La utilización de productos comerciales, algunos incluidos en farmacopeas, garantiza una constancia de composición, anteriormente no asegurada, una trazabilidad de sus componentes, una garantía de calidad y sobre todo, la posibilidad de preparar peloides específicos con unas características que resulten seña de identidad de cada Centro termal.

7. El conocimiento de la composición fisicoquímica de las aguas mineromedicinales y de las características de las posibles fases sólidas, permitirían la preparación de peloides extemporáneos personalizados, idóneos a las necesidades de cada usuario, incrementando así, su eficacia terapéutica y aumentando el valor añadido.

CAPITULO I

I.A. INTRODUCCIÓN

Hace algo más de 30 años que el Prof. Armijo Valenzuela me aconsejó hacer la especialidad de Hidrología para poder ejercer mejor en mi trabajo como médico en los balnearios en los que ya trabajaba en aquella época, los balnearios de Chulilla y de Fuentepodrida.

Le hice caso, solicité el acceso a la escuela Profesional de Hidrología Médica, fui admitido e hice la especialidad. Desde el año 1988 soy médico hidrólogo. Muy pronto descubrí que para hacer la medicina que deseaba, tenía que tener la mayor capacidad de decisión sobre los procesos que se llevaban a cabo en el balneario donde trabajaba. Tenía que ser mi jefe. Tenía que ser el empresario.

En 1988 inicié la gestión empresarial del Balneario Hervideros de Cofrentes, donde vivo la mayor parte del año en la actualidad y desde donde se dirige el grupo empresarial que he organizado y que gestiona en la actualidad además del balneario de Cofrentes, los de Montanejos, Benassal y Baños de Montemayor.

Siempre he trabajado con la idea de que los balnearios son centros sanitarios, en los que la actividad principal es la terapéutica, los sujetos principales son los enfermos y los actores principales los médicos, sobre todo los médicos hidrólogos.

He implantado desde 1990 las historias clínicas informatizadas y mi balneario, el de Cofrentes fue el primer balneario de España en certificarse en la ISO 9001. En 1999 ya teníamos certificada la implantación del sistema de calidad. Siempre he transmitido a mi organización la necesidad de disponer de procedimientos en todas las áreas de gestión y desde luego la importancia de emplear protocolos en los tratamientos termales.

He iniciado, impulsado y finalizado los expedientes de declaración de nuevas aguas minero-medicinales, de los manantiales del Pílon y San Javier en Cofrentes, actualmente en uso en mi balneario.

He viajado por cuatro continentes visitando balnearios, pudiendo comprobar la variedad y riqueza de propuestas terapéuticas que se llevan a cabo en nuestro mundo en base a las aguas minero medicinales y otros agentes termales como los peloides, los vapores y los gases de las aguas minero medicinales y como se combinan las técnicas hidrotermales con otras técnicas complementarias. En fin, descubriendo las inmensas posibilidades de tratamiento que podemos llevar a cabo en los balnearios, el gran campo de investigación que tenemos que desarrollar en los próximos años, la tarea que debemos asumir en la salud y en la sanidad y que ha descrito perfectamente el manifiesto de San Peterburgo de abril de este año 2013 y que podemos resumir en que en los balenarios hemos de combinar los tratamientos a los pacientes con la educación sanitaria para la salud. Este debe ser nuestro objetivo como médicos y yo lo asumo.

Siempre me llamó la atención que en los balneario españoles utilizábamos los peloides mucho menos que en la mayoría de los balnearios europeos. Nos habíamos centrado en los usos del agua y no habíamos desarrollado conocimientos sobre los otros agentes termales. Posiblemente una de las causas es que en las decisiones de lo que se hacía en los balnearios los médicos participábamos poco, pero eso no iba a ser así en los balnearios de los médicos, en los balnearios en que los médicos somos los que tomamos las decisiones. No iba a ser así en mis balnearios.

Desde hace años estamos colaborando con el Departamento de “Medicina Física y Rehabilitación. Hidrología Médica” y la Escuela Profesional de Hidrología Médica de la Facultad de Medicina de nuestra Universidad, en investigaciones sobre peloides y llegó el momento de profundizar mucho más, en la medida de lo posible, y realizar esta memoria para optar al grado de Doctor. Identificar nuevos productos, las mejores arcillas para desarrollar peloides es un tema apasionante, con interés práctico inmediato y a esto es a lo que he dedicado los trabajos que han dado cuerpo a esta investigación.

Confiemos que sea beneficiosa para los enfermos, ya que ayudándoles a ellos estaremos ayudando a la sociedad. Es la misión de los médicos y dentro de los los balnearios de nosotros, de los médicos hidrólogos.

I.B. OBJETIVOS

Los peloides son productos de mezcla espontánea o artificial, de un agua minero medicinal, de mar o de lago salado con un componente sólido resultante de procesos geológicos o biológicos y que se utilizan tópicamente, como agentes terapéuticos en forma de emplastos o baños.

Teniendo en cuenta la definición anterior son muchas las materias que se pueden utilizar como fases sólidas en la preparación de peloides, y más si tenemos en cuenta que actualmente se considera aceptable el uso de peloides preparados artificialmente a partir de productos perfectamente definidos.

El **objetivo principal** de esta memoria es estudiar la composición y propiedades mecánicas y térmicas de una serie de productos sólidos comerciales susceptibles de utilizarse para preparar peloides con cualidades adecuadas a su empleo terapéutico o cosmético.

Esta condición constituye un importante hito en la producción de estos agentes terapéuticos que aportarán además de una constancia de composición, que antes no estaba asegurada, una trazabilidad de sus componentes, una garantía de calidad y sobre todo, la posibilidad de preparar verdaderos peloides con unas características apropiadas a cada situación, finalidad, terapéutica o cosmética y usuario.

I.C. ESTRUCTURA DE LA MEMORIA

Hemos dividido esta memoria en dos partes bien diferenciadas, una teórica que ocupa los cuatro primeros capítulos, basada fundamentalmente en la información bibliográfica y otra, también de cuatro capítulos, de carácter experimental.

En la primera se exponen los antecedentes y la situación actual de la peloterapia, los procesos físicos que se aplican en la termoterapia y aquellos otros relacionados con las propiedades mecánicas que estudian la textura de los productos.

La segunda comprende el trabajo experimental necesario para el conocimiento de los productos, con el análisis mineralógico, la composición química, la composición centesimal, la medida del tamaño de partícula, de la hinchabilidad y del calor específico. También se han preparado peloides extemporáneos con agua destilada para estudiar las curvas de cesión de calor y la textura instrumental, así como la variación de ésta con el contenido en agua.

El séptimo capítulo reúne los resultados obtenidos en el trabajo experimental y, el octavo incluye la discusión de los mismos. Como es habitual, las conclusiones y las citas bibliográficas empleadas, cierran el texto

CAPITULO II. PELOTERAPIA: ESTADO DEL ARTE

II.A. ANTECEDENTES

Hemos recurrido al Diccionario terminológico de ciencias médicas, editado por Salvat en 1926¹, encontramos, entre los diferentes vocablos definidos, las siguientes expresiones relacionadas: “**barro**. 2. m. Lodo, fango o limo de las aguas minerales, de la turba de las marismas, etc.; que se emplean en baños, aplicaciones locales, etc., principalmente en el tratamiento de afecciones reumáticas y artríticas. V. CONFERVA”, “**conferva**. f. Planta de la clase de las algas compuesta de filamentos capilares que secretan una substancia mucilaginoso que las engloba. Forma parte de los barros naturales de las aguas medicinales que se emplean en los baños, aplicaciones, etc.”, “**fango**. m. BARRO 2. Barro de las fuentes termales de Battaglia (Italia), que se emplea como tópico en la gota y reumatismo”, “**fangoterapia**. m. Tratamiento por la aplicación de fango de las aguas medicinales”, “**ilutación** (lat.) f. Aplicación exterior, total o parcial, del limo o barro de las aguas minerales con objeto terapéutico” y “**peloterapia** (gr.). f. Uso terapéutico de los barros o fangos mineromedicinales”.

Con posterioridad San Román, en su Hidrología Médica² de 1945 refiere, “se entiende con el nombre de lodo o fango, en hidrología, la mezcla de una substancia orgánica o inorgánica de procedencia natural con un agua mineral que le confiere una consistencia pastosa, para ser usada en aplicaciones locales o generales con un fin terapéutico.”, así mismo señala, “la gran variedad de lodos, limos, depósitos, etc., y los diversos nombres que en cada país les adjudican, crearon un confucionismo que es de esperar se remedie al generalizarse el acuerdo del Congreso Internacional Hidrológico de 1923, mediante el cual se adjudicó a todo este complejo medio terapéutico el nombre de peloides”.

No obstante, como señala Maraver³ éste último párrafo parece erróneo, ya que, Porlezza⁴, atribuye la propuesta provisional de la palabra “Peloide (del griego pelos = fango, barro)” a Judd Lewis, Presidente de la «Internacional Standard Measurements Committe» (I.S.N.C.) quien en un artículo de 1933⁵, incluía bajo éste genérico a: (Barro, Boue, Fango, Gytja, Limo, Lutum, Moor, Mud, Peat, Sapropel, Schlick, Seaweed, Torf...), siendo definitivamente adoptado por la International Society of Medical Hydrology (en adelante I.S.M.H.) en su Congreso de Wiesbaden, el año 1938³.

Pero tendrían que pasar aún once años, para que la I.S.M.H. el 15 de octubre de 1949, en la Sesión de “Los Peloides (Barros Medicinales, etc.)” de la “IV Conferencia Científica Internacional de Dax” alcanzara el siguiente consenso sobre su definición: “Se designa bajo el nombre genérico de PELOIDES, a los productos naturales, consistentes en una mezcla de un agua mineral (inclusive el agua de mar o lago salado), con materias orgánicas o inorgánicas resultantes de procesos geológicos, o

biológicos, o a la vez geológicos y biológicos, utilizados con una finalidad terapéutica en forma de envoltura o baños”⁶.

Como refiere Counilh⁷, posteriormente en la Guía de buenas prácticas en materia de termalismo de 1995 se decía que los peloides “eran un producto constituido por un sustrato sólido, (tierra, alga, arcilla, sedimentos, precipitados...) y agua mineral natural, utilizado con fines terapéuticos en la estación termal en la que se origina el agua mineral”.

La diferencia de estas dos definiciones, con casi medio siglo de distancia, está básicamente en que en la segunda se considera como fase sólida varios productos naturales y la condición que deben utilizarse en la estación termal donde se localiza el manantial. También difieren en que es necesaria la utilización de agua mineral natural esto es agua con constancia de composición, desapareciendo la marina y lacustre.

Poco tiempo después la “Norma cubana NC XX: 1998”⁸ que tiene como Objeto “establecer las especificaciones de los peloides destinados para el uso humano, cumpliendo con lo establecido por las autoridades sanitarias y minera del país”, da en su punto 2 una serie de definiciones que coinciden con las de La Société Internationale d’Hydrologie Médicale de 1949, aunque incluye algunas variaciones. Así al hablar de peloide añade que “pueden ser utilizados con fines terapéuticos y cosméticos”.

También es la primera norma en dar un valor cuantitativo, al describir en el punto 6.2 los requisitos físicos y químicos, establece que; para los fangos y limos, los componentes sólidos deben tener una humedad comprendida entre 40 y 70 %, y para las turbas debe ser superior al 65 %.

La Norma francesa AFNOR (09/2000)⁹ definía como barro termal: “El producto constituido por un sustrato sólido natural y un agua mineral natural, utilizada con fines terapéuticos en la estación de origen del agua. El barro termal puede ser madurado o extemporáneo”.

El doctor Counilh⁷, incluye otra definición de peloide y lo describe “como un producto proveniente de un agua mineral o como resultado del contacto más o menos prolongado de un agua mineral con materiales y/o materia orgánica, utilizados como tratamiento, por un acreditado establecimiento termal situado en el área donde se produce el producto”.

Su definición es una descripción del producto llamado Terdax, peloide preparado en el Centro de Producción del Laboratorio Municipal, del que es responsable, con una metódica, que permite centralizar la fabricación y obtener un producto homogéneo, constante y sanitariamente correcto, que luego se dispensa en los balnearios de la villa termal.

En este mismo simposio los investigadores rusos Rogozian & Mikhailova¹⁰ al hablar del peloide de la Estación Termal de Anapa, en el Mar Muerto, se referían a una Norma que

tenía como valor de la humedad 40 a 70 %, lo que indica unos productos sólidos comprendidos entre 60 y 30 %.

Con posterioridad De Michele y al.¹¹, dan como definición de peloide: “Productos medicinales naturales de consistencia semisólida, constituidos por la interposición de sólidos orgánicos y/o inorgánicos en agua mineromedicinal. Administrados por vía tópica, en forma de aplicaciones locales o baños, y en virtud de una serie de acciones biofísicas y/o bioquímicas, se emplean en terapéutica para el tratamiento o prevención de ciertas patologías, o bien para corregir sus efectos en el organismo”.

En esta definición aparecen datos interesantes; el concepto español de agua mineromedicinal, una ligera descripción física de los peloides, al aludir a su consistencia semisólida y su empleo con fines preventivos.

La deriva del concepto de peloide en este medio siglo parece clara: se utiliza como fase líquida para su preparación un agua de composición constante reconocida por las autoridades sanitarias, pueden usarse en tratamientos terapéuticos y cosméticos incluso con fines preventivos, el proceso previo de mezcla de los materiales sólidos con el agua puede tener cualquier duración, los peloides deben aplicarse dentro de la zona termal y los sólidos deben estar en una concentración entre el 30 y el 60 %¹².

II.B. CONCEPTO DE PELOIDE

El concepto más reciente de peloide lo hemos encontrado en el trabajo de Gomes et al.¹³ que dice: “Peloide (en Griego *πελος*, en Francés *péloïde*, en Español *peloide*, en Portugués *peloide*, en Italiano *peloidi*) es un barro madurado o una suspensión/dispersión turbia con propiedades curativas y/o cosméticas, compuesta de una mezcla compleja de materiales de grano fino de origen geológico y/o biológico, con agua mineral ó agua marina, y compuestos orgánicos de actividad biológica metabólica. Cuando la maduración tiene lugar en ambiente natural es llamado barro natural y puede considerarse como un barro terapéutico, y en otros casos se denomina peloide. De acuerdo con su composición, los peloides se clasifican en inorgánicos, orgánicos y mixtos; también podrían ser denominados peloides médicos y peloides cosméticos, según su aplicación.

II.C. CLASIFICACIÓN DE LOS PELOIDES

En la anteriormente citada Conferencia Internacional de Dax, de 1949, en donde puede considerarse que la peloterapia alcanzó su madurez¹⁴; además de su definición, anteriormente citada, se aceptó la siguiente clasificación de los peloides (Tabla 1)¹⁵.

CLASSIFICATION HYDROLOGIQUE INTERNATIONALE DES PELOIDES 1949.

Dénomination du Péloïde	Origine	Eau minérale		Conditions de maturation
		Nature chimique	Température	
Boues (Fanghi, Muds, Schlamm)	A prédominance inorganique (minérale)	Sulfureuse, sulfatée, chlorurée, bromurée, iodurée	hyperthermale } homéothermale } au 36-38°C } griffon hypothermale }	a) in situ (sur le griffon des sources) b) en bassin
Limans	id.	Eau de mer ou de lac salé	hyperthermale au bassin	in situ
Tourbes, (Torbe, Peats, Moor)	A prédominance organique	Alcaline, carbonatée, ferrugineuse, sulfureuse, eau de mer	hyperthermale } homéothermale } au hypothermale } griffon hypothermale au bassin	a) ouverte b) couverte
Muffe (Mousses, barégines)	id.	Sulfureuse	hyperthermale au griffon	in situ
Bioglées autres que le mufte (Algues, etc)	id.	Eaux minérales autres que les eaux sulfureuses	hyperthermale } homéothermale } au hypothermale } griffon	id.
Sapropeli	mixte	Alcaline, ferrugineuse, sulfureuse	hypothermale au bassin	id.
Gyttja	id.	Eau de mer	id.	id.

Tabla 1

En un trabajo recientemente publicado¹⁶ los peloides se clasifican según su origen, composición y aplicaciones (Tabla 2)¹⁶.

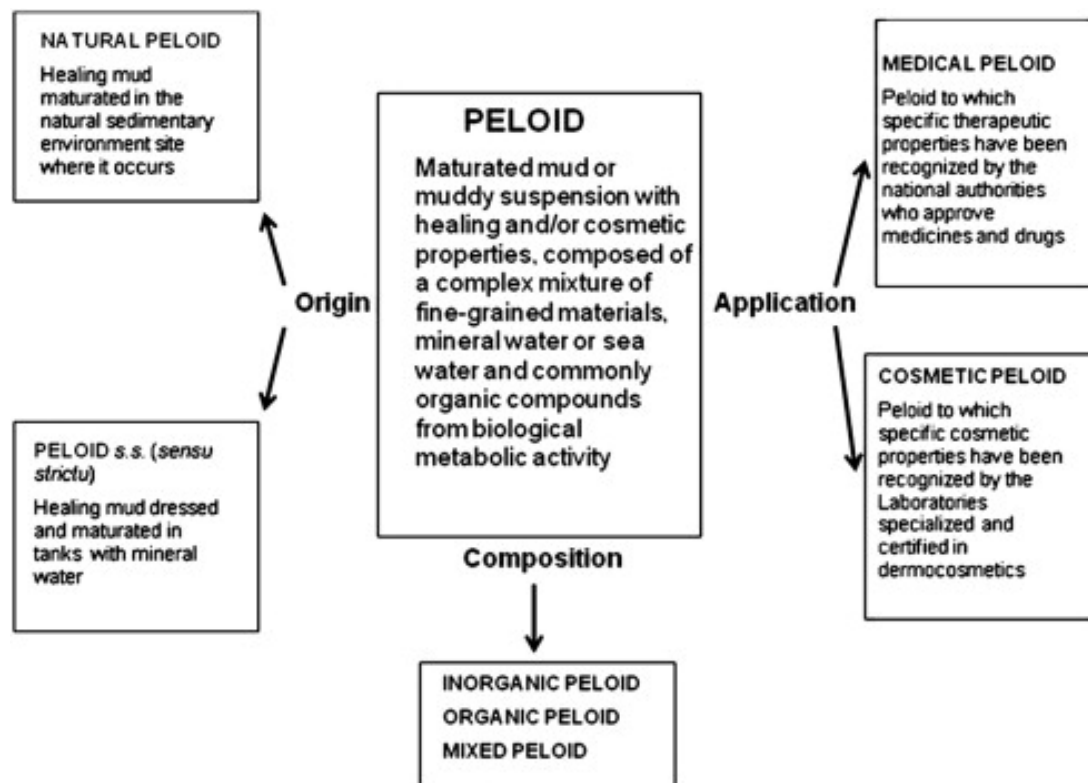


Tabla 2. Clasificación de peloides según origen, composición y aplicación

II.D. MATERIALES QUE LOS COMPONENTEN

Desde un punto de vista físico-químico, los peloides pueden considerarse como: “Sistemas heterogéneos, con una fase sólida formada por una mezcla de sólidos orgánicos y/o inorgánicos, suspendidos o humectados con una fase líquida, formada por una disolución de iones y moléculas de origen orgánico e inorgánico cuyo solvente es el agua”¹⁷.

En este caso utilizamos como definición de sistema aquella porción específica de materia que contiene cantidades definidas de una o más sustancias, ordenadas en una o más fases, considerando como fase una parte homogénea y físicamente distinta de un sistema, separada de las otras partes del mismo por superficies límites definidas.

Los sistemas serán homogéneos cuando porciones del mismo volumen, extraídas de cualquiera de sus partes, tienen igual composición y propiedades, y serán heterogéneos cuando pueden obtenerse del sistema porciones del mismo volumen, con propiedades diferentes.

Debemos tener en cuenta las peculiares características de la molécula individual de agua y en mayor grado las de su estructura espacial, que se reflejan en sus propiedades físicas y químicas, que proporcionan a los peloides sus cualidades más notables.

En general, podemos decir que cada sólido existente en un sistema forma una fase individual; cada uno está separado de los otros por una superficie límite definida, a saber, el exterior del cristal¹⁸.

Las sustancias sólidas, actúan como coadyuvantes y modifican las propiedades de la fase líquida para conseguir unas determinadas aplicaciones terapéuticas del sistema¹⁹. Los compuestos sólidos modifican básicamente las propiedades térmicas del agua y también permiten la aplicación del peloide de forma total o parcial sobre el cuerpo del paciente, pero al mismo tiempo le proporcionan unas propiedades organolépticas propias de cada producto.

La definición de peloide anterior es la misma que podemos dar para cualquier tipo de agua y la utilizamos para resaltar el importante papel de esta molécula. La diferencia es solo cuantitativa en el caso de la fase sólida, y así en un agua cruda, como la que entra en una planta de tratamiento para convertirla en agua potable, las sustancias suspendidas constituyen el 0,0004 % mientras que en los peloides están comprendidas entre el 35 y el 65 %²⁰.

II.E. MECANISMO DE ACCIÓN

La acción principal reconocida a los peloides es la termoterápica, consecuencia a su temperatura de aplicación, habitualmente de 42 a 45°C, no obstante son numerosos los

estudios que demuestran sus acciones antiinflamatorias, condroprotectoras e inmunológicas que se atribuyen a su composición química²¹⁻²²⁻²³⁻²⁴ y a la absorción de sustancias minerales²⁵⁻²⁶ y orgánicas²⁷⁻²⁸⁻²⁹⁻³⁰⁻³¹⁻³²⁻³³⁻³⁴⁻³⁵⁻³⁶ resultantes del proceso de maduración³⁷⁻³⁸⁻³⁹⁻⁴⁰⁻⁴¹⁻⁴²⁻⁴³⁻⁴⁴⁻⁴⁵⁻⁴⁶⁻⁴⁷⁻⁴⁸⁻⁴⁹⁻⁵⁰.

Desde el punto de vista de la **termoterapia**⁵¹⁻⁵²⁻⁵³⁻⁵⁴, se pueden distinguir efectos locales y generales.

Locales:

- Aumento de la temperatura en el punto de aplicación, que el paciente experimenta como picor y calor.
- Vasodilatación e hiperemia local; mejorando la irrigación sanguínea en la piel y tejidos subyacentes, se mejora el trofismo y alimentación de los tejidos. Estas modificaciones circulatorias permanecen más allá de la normalización de la temperatura.
- Liberación de histamina y acetilcolina.
- Modificaciones de los niveles séricos de aminoácidos, como triptófano, cisteína y citrulina.

Generales: estos se producen por la concurrencia de múltiples mecanismos y permanecen detectables después de la normalización de la temperatura de la piel. Entre estos destacan:

- Aumento de la frecuencia respiratoria y cardíaca transitoria.
- Aumento de la sudoración.
- Sensación de calor agradable y tendencia al sueño.
- Hipotensión arterial.
- Aumento de la temperatura corporal.
- Hemoconcentración.
- Disminución de la diuresis y mayor concentración de la misma.
- En aplicaciones prolongadas, aumento de las proteínas plasmáticas.
- Descenso de la reserva alcalina, con un aumento de la frecuencia respiratoria.
- Facilita respuesta inmunológica, por estímulo neuroendocrino y neurovegetativo.
- Activa la función oxidativa de los neutrófilos que estimula los mecanismos de defensas.

- Efectos condroprotectores.
- Efectos analgésicos, sedantes, reabsortivos y antiespásticos.

Como señala Roques⁵⁵, de forma resumida, las **acciones biológicas** de los peloides son:

- Acción analgésica, derivada de una activación propia de los mecanismos de control del dolor (*control gate* y secreción de endorfinas) y se traduce en una elevación del umbral del dolor.
- Acción antiinflamatoria, derivada de:
 - la estimulación de las glándulas suprarrenales
 - fenómenos de inhibición de las prostaglandinas y leucotrienos
 - mejoramiento del estado antioxidativo (superóxido dismutasa, glutatión peroxidasa, mieloperoxidasa, óxido nítrico)
 - la disminución de la actividad condrolítica por inhibición de las citocinas y estimulación de inmunoglobulinas
 - la contracción de fibras musculares lisas por mediación adrenérgica y dopaminérgica
- Acción cicatrizante favorecida por la estimulación de la angiogénesis y de la secreción de ácido hialurónico

Recientemente Fioravanti⁵⁶, en una revisión sobre los mecanismos de **acción de los peloides sobre mediadores o factores de la respuesta inmune, la inflamación y la condrolisis**, confirma:

- Reducción de los niveles de Prostaglandinas E2 (PGE-2) y Leucotrienos B4 (LT-B4) circulantes en pacientes con osteoartritis y fibromialgia
- Reducción del Factor de necrosis tumoral- α (TNF- α), Interleukina-6 (IL-6) y los niveles circulantes de Interleukina-1 β (IL-1 β) causado por hipertermia de todo el cuerpo
- Reducción de la liberación de especies reactivas de oxígeno (ROS) y el peroxinitrito (RNS) por los polimorfonucleares (PMN) estimulados con N-formil-metionil-leucil-fenilalanina y de forbol-12-miristato-13-acetato
- Disminución de los niveles de óxido nítrico (NO) circulantes en el suero de pacientes con osteoartritis sometidos a baños de barro
- Aumento de los niveles de inmunoglobulinas-1 (IGF-1) circulantes en pacientes con osteoartritis sometidos a baños de barro

- Aumento de los niveles de factor de crecimiento transformante beta (TGF-β) circulante en pacientes con espondilitis anquilosantes después de un tratamiento combinado balneoterapia-ejercicio (ejercicio, hipertermia y exposición a bajas dosis de radón)

II.F. APLICACIONES TERAPEUTICAS

Existen muchas maneras de aplicar los peloides, según la patología que se quiera tratar, se utiliza diferente terminología para designar las distintas formas de administrar los barroes.

De manera simple, se aplican en forma de baños generales o parciales, o de forma localizada sobre zonas concretas de la piel de los pacientes, a una temperatura de 42-45 °C, en capas de 1-2 cm. de espesor y en sesiones de 20-30 minutos.

En Francia las técnicas empleadas se recogen en la «Norma AFNOR (09/2000)» y son⁵⁷⁻⁵⁸: baño de barro local, baño de barro general, ilutación local, ilutación local única, ilutación local múltiple, ilutación general, cataplasma de aplicación única, cataplasma de aplicación local múltiple, cataplasma a domicilio, baño de limo termal difuso y baño de limo termal seguido de ducha.

Por otra parte, estudios clínicos han demostrado que las indicaciones más efectivas de la peloterapia son las **afecciones reumáticas** (Beer et al.⁵⁹; Giacomino & de Michele⁶⁰; Harari et al.⁶¹; Katz et al.⁶² y Meijide & Mourelle⁶³) y más concretamente: los *reumatismos degenerativos u osteoartritis* (Bellometti et al.⁶⁴⁻⁶⁵⁻⁶⁶⁻⁶⁷⁻⁶⁸⁻⁶⁹⁻⁷⁰⁻⁷¹⁻⁷², Benedetti et al.⁷³; Bostan et al.⁷⁴; Cantarini et al.⁷⁵; Caraglia et al.⁷⁶; Ceccarelli et al.⁷⁷; Constantino et al.⁷⁸⁻⁷⁹⁻⁸⁰; Cutović et al.⁸¹; Elkayam et al.⁸²; Espejo-Antunez et al.⁸³⁻⁸⁴, Evcik et al.⁸⁵; Fioravanti et al.⁸⁶⁻⁸⁷⁻⁸⁸⁻⁸⁹⁻⁹⁰; Flusser et al.⁹¹; Forestier & Françon⁹²; Forestier et al.⁹³; Fraioli et al.⁹⁴; Grassi et al.⁹⁵; Güngen G et al.⁹⁶; Jokić et al.⁹⁷; Mahboob et al.⁹⁸; Odabasi et al.⁹⁹; Pizzoferrato et al.¹⁰⁰; Sarsan et al.¹⁰¹; Tefner et al.¹⁰²; Untura et al.¹⁰³; Vaht et al.¹⁰⁴; Verhagen et al.¹⁰⁵; Wigler et al.¹⁰⁶ y Zivná et al.¹⁰⁷); *reumatismo inflamatorio* (Britschka et al.¹⁰⁸; Codish et al.¹⁰⁹; Cozzi et al.¹¹⁰; Elkayam et al.¹¹¹⁻¹¹² y Sukenik et al.¹¹³⁻¹¹⁴⁻¹¹⁵); *fibromialgia* (Bellometti & Galzigna¹¹⁶; Buskila et al.¹¹⁷; Fioravanti et al.¹¹⁸; Fraioli et al.¹¹⁹; Giannitti et al.¹²⁰ y Guidelli et al.¹²¹); *espondilitis anquilosante* (Barnatskiĭ et al.¹²²⁻¹²³; Ciprian et al.¹²⁴ y Cozzi et al.¹²⁵); y el *dolor crónico de espalda* (Constant et al.¹²⁶⁻¹²⁷ y Strauss-Blasche et al.¹²⁸), entre otros.

Los peloides son también eficaces en **afecciones dermatológicas** (Carabelli et al.¹²⁹; Grether-Beck et al.¹³⁰; Halevy & Sukenik¹³¹; Matz et al.¹³²; Mourelle & Meijide¹³³ y Riyaz¹³⁴), especialmente en la *psoriasis* (Constantino & Lampa¹³⁵; Delfino et al.¹³⁶; Elkayam et al.¹³⁷; Katz et al.¹³⁸; Mazulla et al.¹³⁹ y Ubogui et al.¹⁴⁰⁻¹⁴¹⁻¹⁴²); **afecciones ginecológicas**: (Artymuk et al.¹⁴³; Beer et al.¹⁴⁴ y Rondanelli et al.¹⁴⁵), **afecciones respiratorias** (Balaban & Ponomarenko¹⁴⁶), y **otras afecciones** (Tsiodras et al.¹⁴⁷).

CAPITULO III. PROCESOS DE TRASPORTE DE CALOR

III.A. PROCESOS REVERSIBLES E IRREVERSIBLES

Un proceso “*es el conjunto de transformaciones físicas o químicas que experimenta un sistema.*”¹⁴⁸. Los procesos termodinámicamente hablando, pueden ser ejecutados de manera reversible o irreversible.

En general, un proceso reversible se puede definir como aquel que se puede ejecutar en dos direcciones opuestas, de manera que todos los cambios que ocurran en cualquier parte del proceso directo se revierten exactamente en las partes correspondientes del proceso inverso, y en los sistemas externos únicamente se producen cambios infinitesimales¹⁴⁹.

Por el contrario, determinados procesos, tales como la expansión de un gas y la dilución de una disolución por difusión son irreversibles cuando tienen lugar espontáneamente; nunca se ha encontrado que el proceso inverso de estos cambios tenga lugar de forma espontánea.

Existen procesos irreversibles en los que hay un transporte de alguna magnitud física, desde una a otra región del sistema, debido a un gradiente de otra magnitud física. Dichos procesos se conocen como fenómenos de transporte y se pueden expresar por leyes fenomenológicas¹⁵⁰.

Los fenómenos de transporte tienen origen en una serie de causas como un gradiente de temperatura, un gradiente de concentración o un gradiente de potencial eléctrico. Estas magnitudes se denominan “fuerzas” en la termodinámica de los procesos irreversibles y, en general, no tienen sentido newtoniano. Estas “fuerzas” originan “flujos” o corrientes, tales como un flujo de calor, de materia y de corriente eléctrica¹⁵¹.

Existe un cierto número de leyes fisicoquímicas, que hemos denominado fenomenológicas, que describen los fenómenos de transporte mediante proporcionalidades; tales como la ley de Fourier entre el flujo calorífico y el gradiente de temperatura; la ley de Fick, entre el flujo de materia y de un componente de una mezcla y su gradiente de concentración y la ley de Ohm, entre la corriente eléctrica y el gradiente de potencial eléctrico (Tabla 3)¹⁵²⁻¹⁵³.

III.B. TRASPORTE DE CALOR POR CONDUCCIÓN

Cuando dos cuerpos se encuentran en presencia a diferentes temperaturas, el más caliente se enfría, y el más frío se calienta; el calor pasa del más caliente al más frío. Este transporte de calor puede ocurrir por tres procedimientos, conocidos con los nombres de: conducción, convección y radiación.

DENSIDADES DE FLUJO	FUERZA IMPULSORA				
	Gradiente de velocidad [T ⁻¹]	Gradiente de temperatura [L ⁻¹ θ]	Gradiente de concentración [L ⁻⁴ M]	Gradiente de presión [L ⁻² MT ⁻²]	Gradiente de potencial eléctrico [I ⁻¹ LMT ⁻³]
Cantidad de movimiento τ; [L ⁻¹ MT ⁻²]	Coefficiente de viscosidad μ; [L ⁻¹ MT ⁻¹] Ley de NEWTON τ = -μ(dV/dx)				
Calor q; [MT ⁻³]		Coefficiente de conductividad térmica k; [LMT ⁻³ θ ⁻¹] Ley de FOURIER q = -k(dT/dx)	Efecto DUFOUR		Efecto PELTIER
Materia, soluto G; [L ⁻² MT ⁻¹]		Efecto SORET	Coefficiente de difusión D; [L ² T ⁻¹] Ley de FICK G = -D(dC/dx)		
Materia, solvente J; [LT ⁻¹]				Coefficiente de viscosidad μ; [L ⁻¹ MT ⁻¹] Ley de POISEUILLE J = (Nμr ⁴ /8μ) · (dP/dx)	
Corriente eléctrica j; [IL ⁻²]		Efecto SEEBECK			Coefficiente de conductividad eléctrica σ; [I ² L ⁻³ M ⁻¹ T ³] Ley de OHM j = σ(dE/dx)

Tabla 3

En el caso de la conducción el calor pasa de unos cuerpos o partículas materiales de cuerpos a otras próximas en contacto directo inmediato y a diferente temperatura, y así se va transmitiendo a través de un medio material¹⁵⁴.

Los procesos de transferencia de calor por su muy diversa naturaleza físico mecánica son muy complicados y normalmente actúan como un conjunto complejo de fenómenos heterogéneos. Se sabe que cuando un cuerpo es calentado la energía cinética de sus moléculas aumenta. Las partículas en la parte caliente del cuerpo chocan aleatoriamente con sus vecinas transfiriéndoles una fracción de su energía cinética, este proceso se propaga gradualmente a todo el cuerpo.

El transporte del calor por conducción depende de las propiedades físicas del cuerpo, de su geometría, y también de la diferencia entre la temperatura de las diferentes partes del cuerpo. En la transferencia de calor por conducción en cuerpos reales, se han encontrado ciertos problemas, todavía no resueltos satisfactoriamente en la práctica, que ocurren cuando se ponen en contacto medios heterogéneos cuyas propiedades varían con el volumen y son dependientes de la temperatura¹⁵⁵.

El estudio de la conducción térmica llevó a Fourier a proponer una ecuación y definir el coeficiente de conductividad térmica como la cantidad de calor que, por unidad de superficie y unidad de tiempo, atraviesa un plano perpendicular al gradiente de

temperatura, cuando éste es igual a la unidad. La validez de la ley de Fourier ha sido confirmada experimentalmente¹⁵⁶.

Teniendo en cuenta todas estas características del proceso se pone de manifiesto la necesidad de conocer las propiedades térmicas de los productos a utilizar, tanto como de las materias primas como de los peloides que pueden formar, y de utilizar pruebas experimentales para estudiar su posible comportamiento al aplicarse sobre el usuario.

III.C. FENÓMENOS DEBIDOS A UN GRADIENTE DE TEMPERATURA

III.C.1. Ecuación que rige el fenómeno de transporte de calor

La cesión de calor de los peloides al usuario se rige por la ley del enfriamiento de Newton, en la que la velocidad de pérdida de temperatura de un cuerpo caliente es proporcional a la diferencia entre su propia temperatura y la del medio ambiente o foco frío¹⁵⁷⁻¹⁵⁸⁻¹⁵⁹.

En nuestro caso el foco frío es el propio paciente que mantiene fisiológicamente su temperatura constante a unos 37°C.

La ley de Newton sigue la ecuación diferencial:

$$dT/dt = -k (T-T_0)$$

En la que:

T es la temperatura instantánea del cuerpo, que se enfría, el peloide en nuestro caso, T₀ es la temperatura del foco frío, en este caso el paciente y k es una constante que define el ritmo de enfriamiento.

La solución a esta ecuación diferencial es:

$$T(t) = T_0 + A e^{-kt}$$

En la que:

A es la amplitud térmica, diferencia entre la temperatura inicial del cuerpo caliente, el peloide, y la del foco frío, el sujeto.

III.C.2. Tiempo de Relajación

En la ecuación anterior k será igual a 1/t_r donde t_r, en mecánica y electricidad se denominan *tiempo de relajación*, y se define como el tiempo necesario para que la magnitud en decrecimiento exponencial disminuya su valor un 37 % de su valor inicial. (1/e = 0,37). Sustituyendo resultará:

$$T = T_0 + A \cdot e^{\frac{-(t-t_0)}{t_r}}$$

En esta ecuación t_0 corresponde al tiempo de inercia inicial, pequeña zona inicial en meseta en la que la temperatura se mantiene constante.

La ecuación es una exponencial de base e, sumamente importante en las aplicaciones matemáticas a las ciencias físicoquímicas, y en las fórmulas que aparecen en el cálculo diferencial. Esta función, por ser $e > 1$ tiene las propiedades de las funciones exponenciales de base mayor que la unidad, es positiva, decreciente por tener el exponente negativo y continua, tendiendo a cero cuando el tiempo tiende infinito y, en la ecuación la temperatura tiende a T_0 , la del foco frío¹⁶⁰.

Esta ecuación no tiene máximos ni mínimos ni puntos de inflexión, pues sus derivadas primera y segunda solo se anulan para $t = \infty$, su curva representativa debe tener una tangente con pendiente negativa en el origen.

Un valor grande del parámetro tiempo de relajación, t_r , indica una menor velocidad de cesión del calor, un producto que cede más lentamente el calor.

La ecuación de Newton se cumple cuando la diferencia de temperaturas entre el foco caliente y el foco frío no es demasiado grande como ocurre en los peloides¹⁶¹.

La temperatura T_r , alcanzada al llegar al tiempo de relajación t_r será:

$$T_r = T_0 + A/e$$

III.D. CAPACIDAD CALORÍFICA

Una propiedad muy importante de los materiales que componen los productos objeto de esta memoria es la capacidad calorífica que nos indicará su comportamiento térmico.

La **capacidad calorífica** de un sistema se define como la cantidad de calor necesaria para elevar su temperatura 1°C. Si el sistema consiste en una sola sustancia, o una disolución, y su peso es un gramo, se denomina capacidad calorífica específica o **calor específico**.

Si a un cuerpo de masa M , se le comunica una cantidad de calor ΔQ , experimenta una elevación de temperatura Δt y la relación $\Delta Q/\Delta t$ es constante, dentro de ciertos límites, recibiendo el nombre de **capacidad calorífica media** en el intervalo de temperatura considerado.

$$C_m = \Delta Q/\Delta t$$

Si la cantidad de calor ΔQ , la referimos a la unidad de masa, tenemos el **calor específico medio** c_m , es decir

$$c_m = (1/M) (\Delta Q / \Delta t)$$

De dónde podemos definir el **calor específico medio** de una sustancia en un intervalo dado de temperatura, *como la cantidad de calor necesaria para que la unidad de masa de la sustancia eleve su temperatura en un grado*¹⁶².

La ecuación de dimensiones del calor específico es:

$$[c] = [Q]/[m] [T] = L^2 T^{-2} \Theta^{-1}$$

En general tanto la capacidad calorífica media de un cuerpo, como su calor específico, varían a lo largo de la escala termométrica, y cuando se trata de medidas de precisión es necesario tenerlo presente, pero son tan pequeñas, que en la práctica, se puede prescindir de ellas y operar con los calores **específicos medios**, sin error apreciable.

En las definiciones anteriores, al comunicar la cantidad de calor ΔQ al cuerpo no hemos tenido en cuenta las modificaciones que pudiera experimentar éste, sino que nos hemos fijado exclusivamente en la variación de temperatura que ha sufrido, prescindiendo de si en ésta podía influir o no, las demás condiciones en que se encuentra el cuerpo. De hecho, esto es prácticamente cierto para los sólidos y líquidos, que es nuestro caso, pero cuando se trata de gases el problema es diferente, pues en ellos tanto en el volumen como en la presión, ejerce una influencia directa su temperatura.

En general, si se considera la unidad de masa de un cuerpo de constitución química determinada y físicamente homogéneo, al fijar la presión p y la temperatura t , adquiere un volumen v perfectamente determinado; esto quiere decir que el estado del cuerpo es una función de dos de estas tres variables y entre ellas existe la relación:

$$f(p, t, v) = 0$$

que se conoce con el nombre de *ecuación de estado característica* de dicho cuerpo. Esta ecuación permite considerar una de estas variables como función de las otras dos. En el caso de los sólidos y líquidos los calores específicos a presión y volumen constantes son prácticamente una misma magnitud, por la pequeña influencia que la presión ejerce cuando un cuerpo está en estos estados.

El símbolo utilizado es c_p o C_p cuando se refiere a un mol, la “p” en forma de subíndice indica que se trata de calor específico a presión constante. Las unidades SI para el calor específico son $J g^{-1} K^{-1}$, también $J/g K$ o $J mol^{-1} K^{-1}$, también $J/mol K$. Otras posibles unidades son $ergio / g K$, $cal / g K$, $k cal / kg K$.

III.D.1. Medida del calor específico

Se han empleado muchos sistemas para la medida de los calores específicos a lo largo del tiempo. Casi todos se fundamentan en unos postulados de interés primordial, que dicen: que es igual la cantidad de calor cedida por un cuerpo y la absorbida por el otro que se pone en equilibrio térmico con él, siempre que no exista intercambio de calor con el exterior y que cuando un cuerpo se enfría de una temperatura t_1 a otra t_2 , cede una cantidad de calor exactamente igual, a la que necesita absorber para pasar de la temperatura t_2 a la t_1 .¹⁶³.

Para realizar la medida en la práctica se han utilizado los calorímetros que pueden ser de agua, en los que es necesario tomar muchas precauciones al trabajar si se quieren obtener resultados razonablemente precisos. Se utilizan dos tipos principales, en el primero, se mantiene constante la temperatura del líquido del vaso exterior, mientras que en el segundo, la temperatura del líquido exterior se eleva lo necesario para que sea siempre la misma que la del líquido en el interior del calorímetro, se denomina calorímetro adiabático.

Los calorímetros adiabáticos fueron propuestos por T W Richards en 1905. La temperatura del recipiente exterior se mantiene lo más próxima posible a la del interior, la pérdida de calor por radiación y convección es despreciable y no hace falta corrección alguna. La mayor ventaja del método adiabático se hace notar cuando se estudian reacciones relativamente lentas¹⁶⁴.

Un calorímetro de este tipo fue utilizado por Gailhanou y cols.¹⁶⁵ para determinar el calor específico a presión constante de esmectitas e illitas en 2007, fabricado en la Universidad estatal de Utrecht y descrito por van Miltenburg et al.¹⁶⁶⁻¹⁶⁷.

La vasija estaba hecha de oro y cobre plateado y tenía un volumen de 11 cm^3 y fue llenada con 8-10 g de arcilla desecada bajo una atmósfera de nitrógeno.

Calorímetro de hielo como el ideado por Bunsen, para la medida de calores específicos de sólidos y líquidos, se funda en que para fundir la unidad de masa de hielo, que se encuentra a 0°C , hace falta una cantidad de calor perfectamente determinada y que aproximadamente es igual a 80 calorías.

En estas condiciones, si se calienta el cuerpo a una temperatura determinada y se pone en contacto con una cierta cantidad de hielo suficiente para que la temperatura final de equilibrio siga siendo 0°C , el cuerpo habrá cedido una cantidad de calor equivalente al absorbido por la masa de hielo fundido¹⁶⁸.

CAPÍTULO IV. TEXTURA DE LOS MATERIALES

IV.A. DEFINICIÓN DE TEXTURA

La Real Academia de la Lengua Española define como textura: “*Estructura, disposición de las partes de un cuerpo, de una obra, etc.*”¹⁶⁹, y también se puede decir “*que son las sensaciones que causan las superficies, a través del sentido del tacto, debidas a las disposición de las partículas en aquellas*”¹⁷⁰.

A la hora de estudiar esta característica de los productos objeto de esta memoria, no debemos considerarlos en forma de sólidos, pues no aportaríamos nada útil a su conocimiento ya que su aplicación en forma de peloide incluye la formación de un sistema con el agua.

Para su estudio como peloides podemos considerar tres tipos de textura: la geológica, la sensorial y la textura instrumental. La textura geológica se debe a la naturaleza física del producto y al tamaño de las partículas que lo forman y en el caso de los peloides es un parámetro que podemos estimar a partir del análisis granulométrico y de la hinchabilidad.

IV.B. TAMAÑO DE PARTÍCULA

Básicamente, podemos definir una partícula como una subporción discreta de una sustancia, podemos incluir como tales a polvos sólidos, gotitas de líquido o burbujas de gas con dimensiones físicas que van desde sub-nanómetros a varios milímetros.

Los tipos más comunes de materiales que se componen de partículas son:

1. polvos y granulados por ejemplo pigmentos, cemento, ingredientes de productos farmacéuticos, peloides.
2. suspensiones, emulsiones y lodos por ejemplo vacunas, la leche y lodos de minería.
3. aerosoles y sprays, por ejemplo, inhaladores de asma, sprays de protección de cultivos.

Hay dos importantes razones para medir y caracterizar las partículas de un producto pulverulento, un mejor conocimiento del material y un mejor control de su calidad¹⁷¹.

En materiales como los peloides, normalmente productos sedimentarios elásticos, resulta muy importante conocer el tamaño y la distribución de las partículas que lo componen, pero resulta muy difícil, si no imposible, asignar un tamaño único a una partícula, dada la irregularidad de las mismas, por lo que es necesario acudir a ciertas simplificaciones.

IV.C. HINCHABILIDAD

Propiedad que produce un aumento de volumen en un mineral, cuando se introduce en agua. Se debe a la absorción de agua en el espacio interlaminar produciendo la separación de las láminas.

El mayor ó menor grado de hinchabilidad de una arcilla mide la capacidad de retención de agua entre sus partículas, que está ligada a la mayor o menor resistencia a los efectos de expansión de las capas estructurales.

A medida que se intercalan capas de agua y aumenta la separación entre las láminas, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras.

Cuando el catión interlaminar es el sodio, las esmectitas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo tener un alto grado de dispersión y un máximo grado de desarrollo de sus propiedades coloidales, si tienen Ca o Mg como cationes de cambio su capacidad de hinchamiento será mucho más reducida¹⁷².

IV.D. TEXTURA SENSORIAL

La textura sensorial es una característica multidimensional formada por un conjunto de sensaciones, visuales, olfativas y táctiles que ponen de manifiesto la estructura del peloide y también de su comportamiento frente a las fuerzas aplicadas exteriormente, resulta un criterio de calidad necesario para estudiar el comportamiento organoléptico de estos productos y su posible tolerancia y aceptación por parte de los usuarios¹⁷³⁻¹⁷⁴.

Las características organolépticas obtenidas mediante los sentidos de la vista y el olfato están bastante bien definidas y existen varios métodos instrumentales para cuantificarlas, además dado que el producto se considera de origen natural, su aspecto no produce generalmente rechazo por parte de los usuarios¹⁷⁵.

La importancia de la textura de los materiales en la percepción de la persona que recibe el peloide ha sido objeto de una profunda revisión en los últimos años¹⁷⁶⁻¹⁷⁷⁻¹⁷⁸⁻¹⁷⁹, en donde ha sido dividida para su clasificación en función de tres características principales ya definidas por Szczesniak¹⁸⁰ (1963). Una, mecánicas: relacionadas a su reacción al aplicar una fuerza. Dos, geométricas: en relación con el tamaño, forma y orientación de las partículas dentro del material. Y. tres, otras: relacionadas con la percepción de la temperatura, contenido en agua y velocidad de enfriamiento.

Las sensaciones ligadas al sentido del tacto tienen más importancia, máxime si se trata de productos utilizados en cosmética. Las apreciaciones de los usuarios son muy subjetivas y difíciles de medir y es necesario acudir a pruebas instrumentales empíricas

que proporcionan parámetros relacionados con el comportamiento reológico de la muestra; las más habituales son los ensayos de penetrometría y compresión que podemos denominar textura instrumental¹⁸¹.

IV.E. TEXTURA INSTRUMENTAL

Este tipo de pruebas puede hacerse con los equipos conocidos como texturímetros (Figura 1), preparados para su uso en la industria alimentaria y que el Laboratorio de la Cátedra de Hidrología Médica empezó a usar para el estudio de los peloides hace ya muchos años¹⁸²⁻¹⁸³⁻¹⁸⁴⁻¹⁸⁵⁻¹⁸⁶⁻¹⁸⁷⁻¹⁸⁸⁻¹⁸⁹⁻¹⁹⁰.



Figura 1. Texturímetro

Anteriormente, solo se disponía de bibliografía derivada de su utilización en el campo de la alimentación¹⁹¹⁻¹⁹²⁻¹⁹³⁻¹⁹⁴⁻¹⁹⁵⁻¹⁹⁶⁻¹⁹⁷.

El análisis de la textura instrumental es un procedimiento analítico en el que se somete a la muestra a condiciones determinadas de esfuerzo o deformación de una manera controlada, de manera que se puedan interpretar las características mecánicas. Los procedimientos instrumentales son generalmente más sensibles y reproducibles que las pruebas sensoriales subjetivas, en las que las variaciones de los resultados son generalmente atribuidas a la heterogeneidad de las muestras.

IV.F. TEXTURÍMETROS

Un primer prototipo de estos equipos apareció en 1975 debido a que los miembros del Gels and Thikner Panel invitaron a la compañía Stevens a la fabricación de un modelo de penetrómetro que cumpliera los requisitos de la Norma B.S 757 de 1975 hasta entonces cubiertos parcialmente con el Gelómetro de Bloom y equivalentes.

En enero de 1980 The British Food Manufacturing Industries Research Association (BFMIRA) publicó su Technical Circular N° 706 dedicada a un nuevo equipo para la evaluación de la textura. El trabajo describía un aparato que realizaba pruebas de penetración de manera rápida y precisa. Los penetrómetros o texturímetros proporcionan directamente los valores de la gelificación Bloom así como sus curvas de carga y penetración a partir de las que se podía obtener un cierto número de parámetros relacionados con la textura. La técnica es aplicable a otros productos y los parámetros más utilizados son: la dureza, la adhesividad, la cohesión y la elasticidad¹⁹⁸.

En el mismo año, la American Association of Cereals Chem Inc, dio su aprobación al uso del equipo LFRA STEVENS en la normalización de “Short Doughs”. En 1986 en el “Journal of Texture Studies” se recomienda el uso del equipo STEVENS LFRA.

La textura instrumental es un conjunto de pruebas experimentales que miden parámetros normalmente poco definidos, los más habituales y utilizados son: la dureza, la adhesividad, la cohesión y la elasticidad. Los texturímetros proporcionan gráficos del tipo carga vs tiempo. (Gráfico 1)¹⁹⁹.

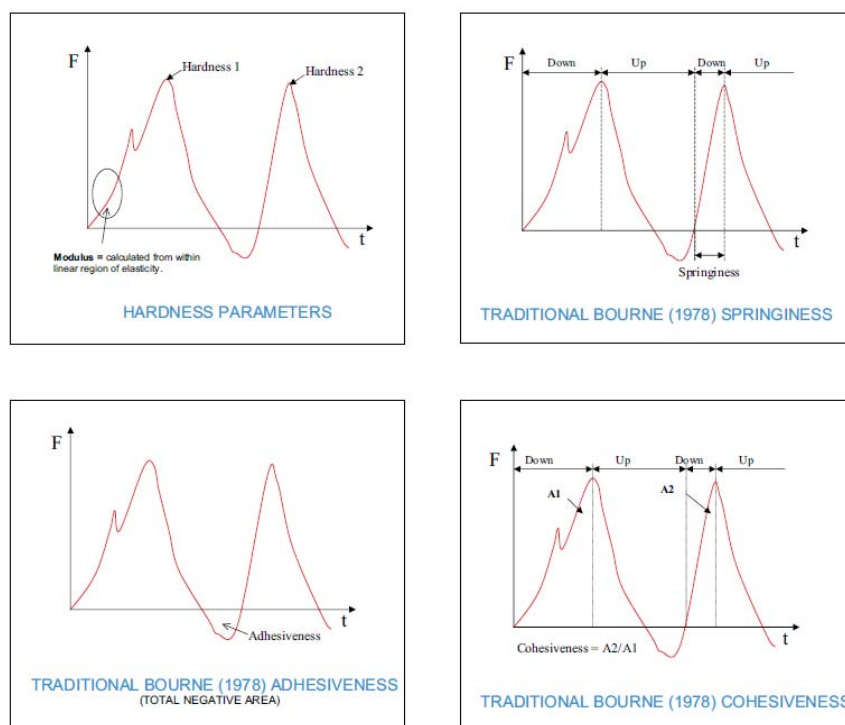


Gráfico 1. Parámetros de textura instrumental

IV.G. PARÁMETROS DE TEXTURA

Cuando una fuerza actúa sobre la superficie de un material, de alguna manera su acción está relacionada con el desplazamiento de las partículas inmediatas a la superficie y de las situadas en las capas más profundas, esto se puede expresar en el caso más sencillo mediante la ecuación de Newton.

$$F = A\mu \, dv/dx$$

Dónde: F es la fuerza actuante, A es la superficie sobre la que actúa, v velocidad de las partículas situadas a la distancia x del plano de actuación de la fuerza y μ el coeficiente de viscosidad.

Existen variaciones de ecuación que intentan formular muy diversos comportamientos, que en el caso de los peloides se complican extraordinariamente.

Si imaginamos la situación producida al intentar desplazar un sólido de perfil definido, después de vencer su resistencia superficial, por el interior de un material de forma programada, al imponer su velocidad de desplazamiento y recorrido, midiendo el esfuerzo requerido para vencer la resistencia de la muestra, podríamos decir que esta fuerza es una función compleja

$$F = f(A, V, t, L, P, \Theta)$$

de la velocidad de avance de la sonda, V, de su superficie, A, de la geometría de la sonda P, del tiempo invertido en el avance, t, del recorrido total del desplazamiento, L y de un parámetro, Θ , que podemos calificar como textura instrumental del material.

Esta textura puede expresarse mediante unos parámetros cuya definición podemos hacerla desde dos puntos de vista diferentes; físico e instrumental:

IV.G.1. Dureza

La dureza, desde el punto de vista de la Física se define como la resistencia de un material a ser penetrado, rayado, erosionado, cortado o serrado²⁰⁰. En los penetrómetros, la dureza, se considera la fuerza necesaria para conseguir una deformación dada y se mide en el pico de fuerza de compresión del primer ciclo (TPA), que puede ser un pico real o una meseta. La unidad de medida del equipo es el gramo (g), aunque la unidad SI es el Newton (N), con la equivalencia de $1 \, \text{g} = 9,806 \, \text{mN}$ ²⁰¹.

La ecuación de dimensiones es $[F] = \text{LMT}^{-2}$

IV.G.2. Adhesividad

La Adhesividad es la propiedad definida como el trabajo necesario para superar las fuerzas atractivas entre la superficie de un material y las superficies en

contacto con él²⁰⁰. Instrumentalmente se define mediante el parámetro denominado “adhesiveness”, que viene dado por el área sobre la parte negativa de la curva en el primer ciclo y representa el trabajo necesario para extraer la sonda de la muestra. Se mide en el equipo en gramos por segundo (g.s)²⁰¹, la unidad SI es el Julio (J) equivalente a Nm. El gs (adhesividad) = 9,806 mNs.

La ecuación de dimensiones es $[A] = L^2MT^{-2}$

IV.G.3. Cohesión

La Cohesión se define como la fuerza de los enlaces internos que mantienen la forma de un producto²⁰⁰. Es la propiedad de los materiales de grano fino, no consolidados, por la que las partículas se mantienen unidas, debido a las fuerzas superficiales. El parámetro instrumental llamado “cohesiveness” viene dado por el cociente del área bajo la curva del segundo ciclo dividido por la del primero, solo durante los períodos de movimiento hacia abajo de la sonda. Es adimensional, y valores numéricos más grandes indican mayor cohesión en el producto²⁰¹.

IV.G.4. Elasticidad

La Elasticidad es la propiedad por la que un material sólido cambia de forma y dimensión cuando se somete a la acción de una fuerza, pero recupera su configuración original cuando se eliminan dicha fuerza²⁰⁰. El parámetro llamado en inglés “springiness” es la distancia recorrida por brazo durante la compresión de la muestra en el segundo ciclo. Su unidad es el milímetro (mm)²⁰¹ la unidad SI es el metro (m).

Estas propiedades, que las hacen útiles en aplicaciones terapéuticas, y se corresponden con la elevada superficie específica de las arcillas, que favorece su adhesión a la piel, la elevada viscosidad y las propiedades tixotrópicas de los sistemas, lo que permite que sean extendidas sobre una zona localizada y permanezcan en contacto íntimo con ésta hasta ser retiradas.

IV.H VARIACIÓN DE LA TEXTURA CON EL CONTENIDO EN AGUA

En trabajos anteriores del equipo de investigación del Departamento se ha estudiado el comportamiento de la textura de una serie de productos cuando se modificaba su contenido en agua²⁰².

Este comportamiento está expresado por una serie de parámetros que permiten comparar productos tanto inorgánicos como orgánicos y calcular sus características al modificar su contenido en agua.

Es necesario explicar ahora el desarrollo de una serie de ecuaciones. Parece razonable hacer la siguiente hipótesis: si un peloide tiene una humedad x y una dureza y el cambio de la dureza con relación a un cambio de humedad será proporcional a la propia dureza. Es decir, cuanto más dura sea la muestra, tanto más disminuirá ésta al aumentar el contenido en agua. Matemáticamente esto se expresa así:

$$[1] \quad \frac{dy}{dx} = -k \cdot y$$

Su solución es

$$[2] \quad y = A \cdot e^{-k \cdot x}$$

Donde A es el valor de la dureza cuando no hay agua y k es un valor que indica en qué medida decrece la dureza del preparado cuando aumenta su contenido en agua.

Esta ecuación es la de decrecimiento exponencial, típica de muchos procesos físicos. Es la misma, por ejemplo, que la de desintegración radiactiva (en este caso k sería la constante de desintegración) o la de descarga de un condensador ($1/k$ sería el tiempo de relajación de un circuito, igual al producto de su resistencia por su capacidad). La variable x suele ser el tiempo, que puede alargarse hasta el infinito, haciendo tender a cero la variable y .

En este caso la novedad es que la variable es un porcentaje, que está acotado entre 0 y 100 %. Esto hace presuponer que esta ecuación tendrá un límite de validez y no se comportará bien para valores extremos de la variable x . Efectivamente los datos experimentales coinciden con muy buena correlación con este modelo, pero sólo para valores no extremos.

Veamos los límites de validez. El parámetro A es incongruente. Representa el valor de la dureza y del preparado cuando no hay agua ($x = 0$) y matemáticamente tiene un valor enorme. Con nuestros datos experimentales por extrapolación obtenemos un valor del orden de 10^8 . En otras palabras, esta ecuación se comportará mal para valores pequeños de x .

Por el contrario, para valores grandes de la humedad, la dureza tenderá matemáticamente a cero. Experimentalmente, a partir de un cierto valor del contenido en agua la dureza tendrá un valor por debajo del umbral de sensibilidad del aparato de medida. Por otra parte no tiene sentido tomar valores de x superiores a 100.

Por estas razones la propuesta es modificar la ecuación [2] para obtener una equivalente. del tipo

$$[3] \quad y = A_1 \cdot e^{-\frac{x-x_0}{t_1}}$$

Donde A_1 es la dureza cuando la humedad toma un valor fijo x_0 . El parámetro t_1 es un valor del porcentaje de agua tal que cuando la humedad aumente en este, valor la dureza se reduzca en un factor igual al número e . Es decir, si cambia x a $x + t_1$ la dureza pasará de y a y/e .

Introduciendo en el software estadístico y de gráficos Origin pro 8G los datos experimentales de porcentaje de agua y dureza en g obtendremos la curva más ajustada y los parámetros A_1 , x_0 y t_1 . En estas condiciones se puede reformular la ecuación en función de otros parámetros más sencillos.

En lo sucesivo denotaremos la dureza como H . Para poder comparar diferentes materiales usaremos una **Dureza de referencia**: H_r , un valor típico que se fija aquí como $H_r = 700g$.

IV.H.1. Humedad de referencia

Un segundo parámetro será la **Humedad de referencia** que es la proporción de agua pura que debe tener el preparado para alcanzar la dureza de referencia. La denotamos por x_r y su valor será diferente para cada material. Se calcula a partir de la ecuación [3].

IV.H.2. Humedad de semitransición para la dureza

Un tercer parámetro se denominará **Humedad de semitransición para la dureza**: es un valor x_{sH} del porcentaje de agua tal que cuando la humedad aumente en este valor la dureza se reduzca a la mitad. Es decir, si cambia x a $x + x_{sH}$ la dureza pasará de H a $H/2$. Este parámetro x_{sH} debe tener las mismas dimensiones y unidades que x . Un exponente sólo puede ser un número puro, sin unidades, por tanto x_{sH} es un porcentaje.

Entonces el material quedará caracterizado por estos dos parámetros: **humedad de referencia** x_r y **humedad de semitransición** x_{sH} cuyo significado creemos es más intuitivo y fácil de comprender que los A y k , que tienen un interés teórico pero son más abstractos.

Veamos cómo se puede transformar la ecuación.

De la ecuación de partida [3] y la definición de x_r se tiene:

$$[4] \quad 700 = A \cdot e^{-\frac{x_r - x_0}{t_1}}$$

Y de la definición de x_s

$$[5] \quad \frac{A_1}{2} = A_1 \cdot e^{-\frac{x_{sH}}{t_1}}$$

Resolviendo el sistema formado por [3] y [4] queda

$$[6] \quad x_{sH} = t_1 \cdot \ln 2$$

De donde

$$[7] \quad x_r = x_0 + t_1 \cdot (\ln A_1 - \ln 700)$$

Y sustituyendo esto en la ecuación [3] se obtienen

$$[8a] \quad H = 700 \cdot e^{-\ln 2 \cdot \left(\frac{x - x_r}{x_{sH}} \right)}$$

$$[8b] \quad H = 700 \cdot 2^{-\left(\frac{x - x_r}{x_{sH}} \right)}$$

$$[8c] \quad H = 700 \cdot 10^{-\log e \cdot \ln 2 \cdot \left(\frac{x - x_r}{x_{sH}} \right)}$$

La forma depende de si se prefiere emplear para su uso logaritmos decimales, neperianos, o los menos usuales logaritmos en base 2. Se usarán logaritmos decimales y por tanto quedará

$$[9] \quad H = 700 \cdot 10^{-0,3 \cdot \left(\frac{x - x_r}{x_{sH}} \right)}$$

En esta ecuación se ha hecho uso de la relación

$$[10] \quad (\log_{10} e) \cdot \ln 2 = \log_{10} 2 = 0,301029996..... \approx 0,3$$

Despejando la humedad en la ecuación [6] queda

$$[11] \quad x = x_r + x_s \cdot \left(\frac{2,85 - \log H}{0,3} \right)$$

Con la que se pueden confeccionar tablas, gráficas u hojas de cálculo para su uso práctico. En la imagen (Gráfico 2) puede verse la gráfica, visualizando el significado de los parámetros de caracterización.

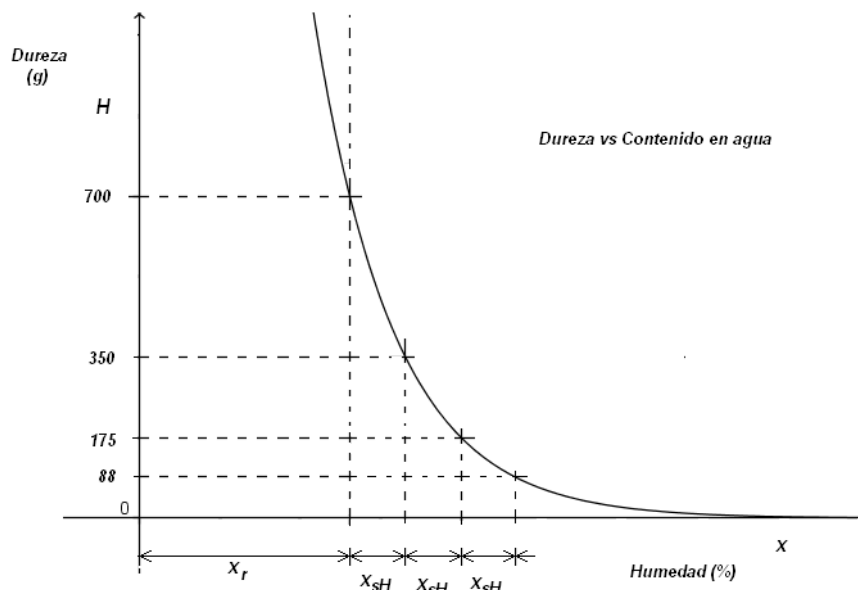


Gráfico 2. Parámetros de caracterización

En cuanto a la adhesividad, que denotaremos por A , el tratamiento de los datos es idéntico y por analogía se definen:

IV.H.3. Adhesividad de referencia

Adhesividad de referencia: La denotamos A_r . Es el valor de la adhesividad para un grado de humedad tal que su dureza sea la de referencia, es decir $H_r = 700$ g

IV.H.4. Humedad de semitransición para la adhesividad

Este parámetro **Humedad de semitransición para la adhesividad:** es un valor x_{sA} del porcentaje de agua tal que cuando la humedad aumente en este valor, la adhesividad se reducirá a la mitad. Es decir, si cambia x a $x + x_{sA}$ la adhesividad pasará de y a $y/2$.

Por tanto la ecuación que describe la adhesividad será

$$[12] \quad A = A_r \cdot 10^{-0,3 \left(\frac{x - x_r}{x_{sA}} \right)}$$

Y su gráfica es enteramente análoga a la de la dureza.

Con los cuatro parámetros definidos x_r , x_{sH} , A_r , x_{sA} podremos caracterizar los materiales con posible utilización en la preparación de peloides

CAPÍTULO V. MATERIALES UTILIZADOS

V.A. DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES

Los materiales escogidos como productos para estudiar su comportamiento en esta Memoria son de dos tipos: unos que llamaremos inorgánicos, por no presentar cadenas carbonadas en su estructura y serán arcillas y otros orgánicos con cadenas carbonadas en su esqueleto, incluso solo constituidos por átomos de carbono.

Utilizaremos el orden alfabético del nombre comercial de los productos para su ordenación, distinguiendo entre materiales inorgánicos y orgánicos

MATERIALES INORGÁNICOS:

- 1) ATOX
- 2) Bentonita Al
- 3) Bentonita Mg
- 4) Bentonita Volcangel
- 5) Caolín G-40/7M
- 6) Kerolita
- 7) Palygel SMV
- 8) SPLF ELITE

MATERIALES ORGÁNICOS:

- 9) Avicel PH -101
- 10) PLANTO BALT
- 11) Turba molida

V.B. DATOS DE PROVEEDORES

Recogemos en este apartado toda la información aportada por los proveedores, principalmente mediante sus hojas técnicas y de seguridad, así como, la facilitada por la Profª Maria Isabel Carretero en su “Informe del Proyecto TRACE TRA2009_0240²⁰³”.

MATERIALES INORGÁNICOS:

1) ATOX

Proveedor: TOLSA

Número de fabricante: ESP-2800022A

Origen de la información: Hoja técnica FT-182-03-01

Mineralogía: Bentonita, principalmente esmectita: 95%

Aditivo E-558

Propiedades Fisicoquímicas:

Humedad: 8-13 %

Densidad aparente: 650 – 850 g/l

Capacidad de intercambio cationico: 50-65 meq/100g

Superficie específica BET N₂: 155 (m²/g)

Distribución Granulométrica, por tamizado en seco

VALORES TÍPICOS	ASTM	%
Residuo en 0,125 mm	120	0,6
Inferior a 0,045 mm	325	67,2

ATOX: Aditivo tecnológico. Es una arcilla usada como aditivo en alimentación animal (E-558), siendo conocido por sus propiedades tecnológicas como agente fluidificante y anti apelmazante en la harina, como lubricante para mejorar el rendimiento de las prensas de granulación y como aglomerante para reforzar la durabilidad de los gránulos.

Es un potente secuestrante de mico toxinas que fija y evita su absorción intestinal, favoreciendo su excreción, y mejorando la salud y bienestar de los animales.

ATOX está constituido por una combinación natural de esmectitas y sepiolita (E-558 y E-562) de alta purificación. Su principal característica radica en dicha combinación natural, que multiplica las propiedades de intercambio catiónico y la superficie específica o accesible, maximizando la absorción de micotoxinas a nivel intestinal.

2) Bentonita Alumínica²⁰³⁻²⁰⁴

Proveedor: SÜD-CHEMIE

Mineralogía

> 99 % de filosilicatos, cuarzo 1%

Filosilicatos esmectitas.

Esmectita alumínica dioctaédrica tipo montmorillonita.

Color: Gris claro PANTONE 7528

3) Bentonita Magnésica²⁰³⁻²⁰⁴

Proveedor: SÜD-CHEMIE

Mineralogía

Bentonita muy pura 94 % de filosilicatos con cuarzo, calcita y feldespatos

Filosilicatos trioctaédricos

Esmectitas (91%) con algo de illita (9%)

Esmectita magnésica tipo saponita

Color: Gris claro PANTONE 7527

4) Bentonita Volcangel

Proveedor: Bentonitas Especiales BENESA

Origen de la información: Ficha técnica. 29/06/07. Revisión 03

Nombre químico: Silicato de Magnesio Hidratado

CAS 1302-78-9

Otras denominaciones: Esmectita magnésica. Tierras de Batán

Composición típica: Bentonita sódica

Características físicas y químicas

Aspecto: Arcilla coloidal pulverulenta de color beige claro. Higroscópica. Inodora

Punto de fusión: 1350 °C

Densidad: 900 g/l

pH: 6,9-7,5

Análisis químico

SiO ₂	55,6 %
Al ₂ O ₃	10,53 %
Fe ₂ O ₃	3,21 %
MgO	13,44 %
CaO	3,52 %
Na ₂ O	2,53 %
K ₂ O	1,21 %
TiO ₂	0,43 %
MnO	0,05 %
P ₂ O ₅	0,07 %
P.C.	9,41%

Características tixotrópicas

Viscosidad Aparente: > 14 Cp

Viscosidad Plástica: 1-5 Cp

Yield Point: 20-30 (Lb/100 ft³)

Hinchabilidad: 30 – 40 cc/2g

Otras especificaciones

Humedad: < 15 %

Residuo a 200 mallas: ASTM < 20 %

Límite líquido: 350-400 %

pH: 9,5-10,5

VOLCANGEL es un producto fabricado a partir de un silicato de magnesio hidratado de alta pureza sometido a un intercambio iónico que potencia sus propiedades. El carácter hidrofílico de esta bentonita hace aconsejable su uso en todas aquellas suspensiones donde no exista salinidad.

Producto de uso en sondeos y obra civil, así como en la formación de pantallas plásticas: bentonita/cemento, entre otros.

5) CAOLÍN G-40/77M

Proveedor: Caolines de Vimianzo S. A. u. AVISA

Origen de la información: Ficha técnica. 27/01/2000. Edición 1. Revisión 11/2010

CAS: 1332-58-7

Sinónimo: China Clay

Constituyente principal: Caolinita

CAS: 1318-74-7

Contiene menos de un 1% de cuarzo respirable.

Analisis mineralogico

Caolinita: 80 – 85 %

Moscovita: 15 – 20 %

Otros: 1 -3 %

Composicion quimica

SiO ₂	48,4 %
Al ₂ O ₃	36,3 %
Fe ₂ O ₃	1,2 %
MgO	0,15
CaO	0,05
K ₂ O	2,4
Na ₂ O	0,1
TiO ₂	0,1
P. F.	11.3 %

Propiedades físicas y químicas

Densidad aparente: 250 kg/m³

Densidad relativa: 2,6 g/cm³

Blancura (ISO): 77 ±2

Humedad: 1,5% máx

Aspecto: sólido en polvo

Olor: Inodoro

pH: (400g/l en agua a 20°C) 4,5

Solubilidad en agua: < 10⁻² g/l

Granulometría

VALORES TÍPICOS	Valor %	Tolerancia
Residuo en 53 µm	1,3	máximo
Superior a 10 µm	20	±2
Inferior a 2 µm	35	±5

6) Kerolita²⁰³⁻²⁰⁴

Proveedor: SÜD-CHEMIE

Mineralogía

98 % de filosilicatos, con trazas de cuarzo, calcita, y feldespatos

Filosilicatos trioctaédricos

La fracción menor de dos micras indica que los filosilicatos son mayoritariamente esmectitas (87%), que por sus características sugiere que sea estevensita con algo de illita 13 %. Puede haber algo de kerolita interstratificada con la estevensita

Color: Gris azulado PANTONE 7534

7) Palygel SMV

Proveedor: TOLSA

Origen de la información: Hoja técnica FT-055-96-07

Cumple con British Pharmacopeia 2008

Mineralogía

Atapulgita

Propiedades Físicoquímicas

Humedad: < 17 %

Densidad aparente: 370 ± 60 g/l

pH: 8,7

Distribución Granulométrica, por tamizado en húmedo

VALORES TÍPICOS	ASTM	%
Residuo en 125 µm	120	0,0
Residuo en 75 µm	200	0,0
Residuo en 44 µm	325	1,4

8) SPLF ELITE

Proveedor: TOLSA

Hoja técnica FT-239-10-00

Número de fabricante: ESP 2800022 A

Aditivo: E-562

Mineralogía

Sepiolita > 85 %

Composicion quimica

Silicato magnésico hidratado

Propiedades fisico-quimicas

Color: crema claro

Apariencia: Fino granular

Humedad: <18 %

Densidad aparente: 570 g/l

Distribución Granulométrica, por tamizado:

En seco; inferior a 44 micras 14%

En húmedo: residuo en 44 micras, 5,6 %

MATERIALES ORGÁNICOS:

9) Avicel PH 101

Celulosa microcristalina NF, Ph. Eur., JP

Proveedor: FMC Europe N.V.

La celulosa microcristalina es una alfa celulosa purificada y parcialmente despolimerizada obtenida de plantas fibrosas.

Polvo, no fibroso, que fluye libremente

Tiene una baja humedad. Normalmente de 1 a 5% de agua

Color blanco

Inodora e insípida

Libre de contaminantes orgánicos e inorgánicos.

Insoluble, pero dispersable, en agua

Insoluble en ácidos diluidos

Insoluble en la mayoría de los disolventes orgánicos

Insoluble en solución de hidróxido sódico

pH: (En solución) 5.0 - 7.0 (en dispersión al 11%)

Densidad: 0.2 - 0.5 g/cm³

Tamaño medio de partícula: 50 µm

CAS: 9004-34-6

Índice de refracción 1,55

Información toxicológica

Efecto sobre el ojo: No irritante (Conejo)

Efecto sobre la piel: No irritante (PII = 0/8.0) (Conejo)

Dérmica DL₅₀: > 2.000 mg/kg (Conejo)

Oral DL₅₀: > 5.000 mg/kg (Rata)

Inhalación CL₅₀: > 5.05 mg/l (4 h) (Rata)

Sensibilización: Piel. No se observa síntomas en el cobaya

10) PLANTOBALT TURBA

Proveedor: Plantaflor

País de procedencia: Letonia, Estonia

Composicion

100% Turba rubia no tamizada

pH (CaCl₂): 2,5-3,5

Contenido en sal (KCl): < 0,3 g/l

Nitrógeno (N): < 50 mg/l

Fosfato (P₂O₅): < 50 mg/l

Oxido de potasio (K₂O): < 50 mg/l

11) TURBA MOLIDA

Proveedor: TURBERAS DEL BUYO Y DEL GISTRAL S.A Grupo TOLSA

Turba parda de alta montaña

Ficha Técnica

Composicion

Humedad: 50 ± 10 %

Materia orgánica (s.m.s. en %): 55 ± 5

Nitrógeno orgánico (s.m.s. en %): 1,2 ± 0,3

pH (1:25): 4,5 ± 0,5

Extracto húmico total: < 20 %

Conductividad eléctrica (mS/cm) (1:10 s.m.s): 0,2

Turberas de Buyo y Gistral, SA pertenece al grupo TOLSA y explota las turberas del Buyo, en la sierra del mismo nombre (Lugo), donde posee 5 concesiones mineras: Turbera de Buyo, 1ª Ampl. Turbera de Buyo, 2ª Ampl. Turbera de Buyo, Turbera del Gistral y Sorpresa 3ª.

Posee unas reservas de 8 826 000 t, de una turba con un grado de humedad del 50 %. Su producción, empleada como substrato agrícola y en jardinería, se consume en un 95 % en el ámbito nacional, dedicando el 5 % restante a la exportación (Portugal).

Granulometría

Fracción (mm)	% en peso
<0,2	9,0
0,2-0,5	14,0
0,5-1	12,0
1-2	17,67
2-5	21,0
5-10	18,67
10-16	8,0
> 16	0,0

CAPÍTULO VI. TRABAJO EXPERIMENTAL

VI.A. ANÁLISIS MINERALÓGICO

El estudio mineralógico se ha realizado en la muestra total, no se ha estudiado independientemente en la fracción arcillosa ($< 2 \mu\text{m}$) ya que al tratarse de productos comerciales sometidos a molturación y tamizado se han alterado las características originales de los mismos, además, realmente, lo que es interesante para este trabajo es la composición y el comportamiento del producto completo.

VI.A.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Se ha utilizado la técnica de DRX. Las medidas se realizaron en dos Centros de Asistencia a la Investigación (CAI) de nuestra Universidad:

1. CAI de Difracción de Rayos X, Sección de Difracción de Polvo, Facultad de Ciencias Químicas (CAI-Q).
2. CAI de Técnicas Geológicas. Laboratorio de Materiales Geológicos y Geotécnia, Facultad de Ciencias Geológicas (CAI-G).

VI.A.2. Método

VI.A.2.a. Equipo

(CAI-Químicas) Difractómetro de Panalytical B.V. modelo X'Pert PRO Alpha1 equipado con tubo de cobre trabajando a 45 KV y 45 mA.

La óptica de haz incidente incluía monocromador primario de Ge111 ($\lambda=1.5406\text{\AA}$) y rendija de divergencia en modo fijo (apertura de $\frac{1}{4}$). La óptica de haz difractado consistió en un detector rápido modelo X'Celerator.

(CAI-Geológicas) El equipo empleado para la obtención de los difractogramas es un difractómetro Bruker modelo D8 ADVANCE.

VI.A.2.b. Tratamiento de la muestra

(CAI-Químicas) Las muestras se recibieron como polvo fino y se prepararon directamente en portamuestras circulares de 16 mm de diámetro y 2.2 mm de espesor por carga posterior mediante prensado manual.

La medida se llevó a cabo manteniendo la muestra en rotación para mejorar la estadística.

(CAI-Geológicas) Los análisis se han llevado a cabo utilizando los siguientes métodos de trabajo:

1. Preparación de muestras para la obtención de agregados orientados a partir de suspensiones preparadas con agua desionizada y dispersadas con ultrasonidos, con objeto de caracterizar la mineralogía de arcillas.
2. Preparación de agregados orientados. Se han obtenido pipeteando 1 cm³ de cada suspensión sobre placas de vidrio adaptadas al portamuestras del difractómetro. Se han preparado tres agregados (AO) por cada muestra.
3. Obtención de los perfiles de difracción de los AO. Se han obtenido diagramas sobre los AO secados al aire (aoST), los AO tratados durante 48 horas con atmósfera de etilenglicol a 60° C (aoEG) y los AO tratados térmicamente mediante calentamiento a 550°C durante al menos dos horas (aoTT). Los difractogramas de AO se han rodado en un intervalo angular de 2 a 35°, un tamaño de paso de 0,02 ° y un tiempo por paso de 1 s.

VI.A.3. Identificación de los minerales

(CAI-Químicas) La identificación de fases de estas muestras se realizó por comparación de los difractogramas con la base de datos para identificación por difracción de rayos x ICDD PDF4+ edición 2012.

(CAI-Geológicas) A partir de la interpretación y análisis del difractogramas de polvo, se han determinado como minerales mayoritarios filosilicatos (contenido en arcillas en general), cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa y dolomita en diferentes proporciones en la mayoría de las muestras.

El análisis semicuantitativo se ha realizado siguiendo el método de Chung²⁰⁵ y utilizando el software EVA de Bruker.

La identificación de los minerales de la arcilla se ha resuelto de acuerdo a los criterios de Srödon²⁰⁶ y Moore y Reynolds²⁰⁷. Esta identificación se ha hecho de acuerdo a la posición de la serie armónica (00l) de reflexiones basales en los difractogramas sin tratamiento (aoST), solvatados con etilenglicol (aoEG) y calentados a 550°C (aoTT).

Para la estimación semicuantitativa de cada fase arcillosa presente se ha utilizado el método de los poderes reflectantes aplicados sobre las áreas medidas en reflexiones características de cada mineral.

De la interpretación y análisis de los conjuntos de perfiles de difracción de “AO” se deduce que los minerales de la arcilla existentes en las muestras estudiadas son esmectita, interestratificados illita/esmectita, illita, caolinita, sepiolita, palygorskita y kerolita stevensita.

Para la estimación semicuantitativa de cada fase arcillosa presente se ha utilizado el método de los poderes reflectantes aplicados sobre las áreas medidas en reflexiones características de cada mineral.

La illita/mica se ha caracterizado por su serie racional de reflexiones basada en la (001) a 10\AA . El grupo de minerales de la esmectita es fácilmente identificable por su reflexión basal variable entre $13\text{-}15\text{\AA}$ en aoST hasta aproximadamente 17\AA en aoEG. Así mismo el tratamiento térmico a 550°C hace desaparecer cualquier tipo de reflexión intermedia, dando lugar a un difractograma tipo illita. En relación con estas fases hinchables también se han caracterizado interestratificados illita/esmectita ordenados de tipo R1 a partir de su reflexión en torno a 12\AA en aoEG y sus espaciados con órdenes no racionales de reflexiones basales. La caolinita se ha identificado en base a sus reflexiones a aproximadamente 7 y 3.58\AA y la completa desaparición de las mismas en el tratamiento térmico.

La sepiolita y palygorskita se han caracterizado a partir de sus reflexiones en torno a 12\AA y 10.4\AA en aoST y aoEG. Por último se ha determinado la coexistencia de kerolita-Stevensita en base a la presencia de espaciados en torno a 9.6\AA en AoST y aoEG acompañados de picos que evolucionan de 15\AA en aoST a aproximadamente 17.5\AA en aoEG. Estas reflexiones son muy anchas indicando una muy baja cristalinidad de las fases minerales. La kerolita es una variedad mineral similar al talco en composición y estructura pero con un apilamiento mucho más desordenado y un espaciado basal ligeramente superior Brindley et al.²⁰⁸.

La stevensita posee una estructura similar pero con mayor número de defectos en la capa octaédrica, lo que la hace comportarse como una esmectita al poseer una mayor carga de lámina Elton et al.²⁰⁹.

VI.B. COMPOSICIÓN QUÍMICA

VI.B.1. Fluorescencia de rayos X

El análisis por fluorescencia de rayos X es un método de análisis químico rápido, no destructivo y no contaminante. Se pueden medir los elementos de la Tabla Periódica desde el sodio hasta el uranio de forma cualitativa, semicuantitativa y cuantitativamente de sólidos, pastillas, muestras en polvo o líquidos. Los límites de detección típicos van desde 0.1 a 10 ppm.

La técnica de Fluorescencia de Rayos X se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia de rayos X generados después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. Los átomos presentes en la muestra analizada

son excitados de modo que los electrones de las capas internas son arrancados o promocionados a niveles de energía superiores. Los electrones de otras capas minimizan su energía ocupando los huecos electrónicos que quedan libres, de modo que la diferencia de energía entre los dos orbitales hace que se produzca la emisión de un fotón.

El espectro de rayos X generado durante el proceso anterior muestra un número de picos característicos. La energía de estos picos conduce a la identificación de los elementos presentes en la muestra, análisis cualitativo, mientras que el valor de la intensidad del pico proporciona la concentración del elemento en la muestra, análisis semicuantitativo o cuantitativo²¹⁰.

VI.B.2. Método

VI.B.2.a. Equipo

Las muestras se analizaron con un espectrómetro Axios de Panalytical de dispersión de longitud de onda (de 4kW potencia).

VI.B.2.b. Tratamiento de la muestra

Las muestras se prepararon en forma de pastilla prensada sobre cápsula de aluminio de 37 mm (F=250 kN durante 20s) Se utilizó un método semicuantitativo con máscara de 37mm.

VI.C. COMPOSICIÓN CENTESIMAL

En los productos objeto de estudio encontramos dos fases; una líquida, en pequeña cantidad, que denominamos en general humedad y otra sólida que llamaremos sólidos. Esta última estará formada por minerales de la arcillas, en el caso de los productos que denotamos como inorgánicos, más una pequeña cantidad de productos de origen orgánico, esta relación se invertirá en los materiales que clasificamos como orgánicos.

VI.C.1. Sólidos

Sólidos: Se cuantifica por desecación a 105 °C en estufa hasta peso constante. Se expresa en tanto por ciento con respecto al peloide total.

VI.C.2. Humedad

Humedad: Calculada por diferencia con el porcentaje de sólidos.

VI.C.3. Cenizas

Cenizas: Son el residuo de los componentes sólidos después de su incineración a 850 °C, en horno mufla hasta peso constante. Se expresan en tanto por ciento, peso a peso, con respecto al peloide total

Cenizas/sólidos: Es la relación entre el % en cenizas y el % de sólidos. Es un número adimensional, cuanto más se acerque el valor a 1, menos contenido en sustancias volátiles, o eliminables por altas temperaturas tienen los productos²¹¹.

VI.C.4. Método

VI.C.4.a. Equipo

Estufa, marca Heraeus, modelo T 6120

Horno mufla, marca Heraeus, modelo M110

Balanza Analítica, marca Denver, modelo AA-160,

Capsulas de porcelana

VI.D. TAMAÑO DE PARTÍCULA

VI.D.1. Definición

En materiales como los peloides, normalmente productos sedimentarios elásticos, resulta muy importante conocer el tamaño y la distribución de las partículas que lo componen, pero resulta muy difícil, si no imposible, asignar un tamaño único a una partícula, dada la irregularidad de las mismas, por lo que es necesario acudir a ciertas simplificaciones.

Existen diferentes métodos para la obtención del tamaño de las partículas de un material, denominándose granulometría o análisis granulométrico al examen del tamaño y número de las partículas que componen un producto. En el campo farmacéutico son innumerables las ocasiones en que es obligado el conocimiento del tamaño y uniformidad de un medicamento o coadyuvante²¹²⁻²¹³.

VI.D.2. Método

En los últimos años los métodos ópticos basados en la difracción de la emisión de láser con la utilización de patrones internacionales han resuelto de manera eficaz la obtención de tamaño de las partículas. El método se funda en la difracción y dispersión de un haz de luz láser cuando incide sobre una

partícula. Las teorías físicas aplicables en función del tamaño de la partícula y de la longitud de onda del láser son; para partículas pequeñas la de Mie, por dispersión y la de Fraunhofer, para diámetros mayores, por difracción de luz²¹⁴.

VI.D.2.a. Equipo

Los ensayos han sido realizados en el Analizador de Tamaño de Partículas por tecnología de Difracción Láser modelo Mastersizer 3000 de Malvern Instruments. Para la dispersión he empleado la unidad de dispersión de gran volumen Hydro EV compatible con base acuosa. Esta tecnología emplea la teoría "Mie Scattering" para el cálculo de la distribución de tamaño de partículas.

El equipo trabaja en un rango de 0,01 a 3500 μm cumpliendo la norma ISO 13320. Tiene una precisión mejor del 1%, una Repetibilidad mejor del 0,5% y una Reproducibilidad mejor del 1%.

El equipo proporciona una tabla con la concentración de partículas de tamaño previamente definido, así como un histograma, con el diámetro de la partícula, en μm , frente a la concentración en %, que nos permite comprobar la distribución de los tamaños.

Estos histogramas pueden ayudarnos a conocer su composición observando las familias de componentes que aparecen en cada uno de ellos, los hay monofásicos y otros en donde podemos encontrar varios tipos de ellas.

Para facilitar la interpretación de la distribución del tamaño de partículas se utilizan varios parámetros estadísticos. La elección del parámetro estadístico más adecuado dependerá de la forma en que se utilizarán los datos. Si se desea un informe del tamaño de partícula más común en la muestra se puede elegir entre los siguientes parámetros (Gráfico 3):

- Media, promedio del tamaño de una población. La media aritmética es el valor que cumple con la condición de que la suma de las desviaciones de los valores de la variable con respecto a él es nula²¹⁵.
- Mediana, es la medida central que, supuestos los valores de la variable ordenados en forma creciente, divide la población en dos partes iguales, es decir, hay un 50% de la distribución por encima y un 50% por debajo.
- Moda o modo, denominada así por Karl Pearson, es el valor de la variable correspondiente a la mayor frecuencia. La moda no tiene por qué ser única; así, si hay dos modas la distribución se llama bimodal,....

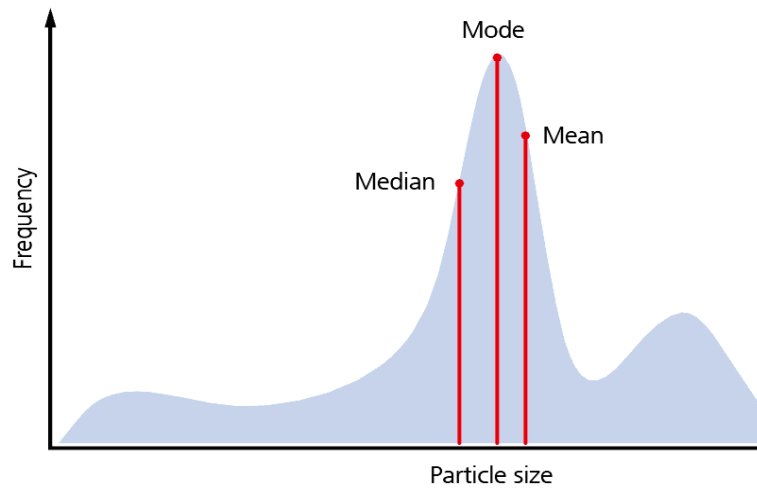


Gráfico 3.

Hay varios tipos de medias diferentes que pueden ser definidas en función de cómo se recogen y analizan los datos de distribución. Las más comúnmente usadas para describir el tamaño de las partículas son (Gráfico 4):

Medida del Momento del Área Superficial o Diámetro medio de Sauter $D[3, 2]$. La media del diámetro medio Sauter es más utilizado cuando la superficie específica es importante, por ejemplo, en la medida de la biodisponibilidad, en la reactividad, o en la velocidad de disolución. Es más sensible a la presencia de partículas finas en la distribución de tamaños.

Medida del Momento del volumen medio $D[4, 3]$ El diámetro medio en volumen (diámetro de Brouckere) es importante para muchos tipos de muestras, ya que refleja el tamaño de las partículas que constituyen la mayor parte del volumen de la muestra. Es más sensible a la presencia de partículas grandes en la distribución de tamaño. El diámetro de de Brouckere, viene dado por $\sum n_i d_i^4 / \sum n_i d_i^3$.

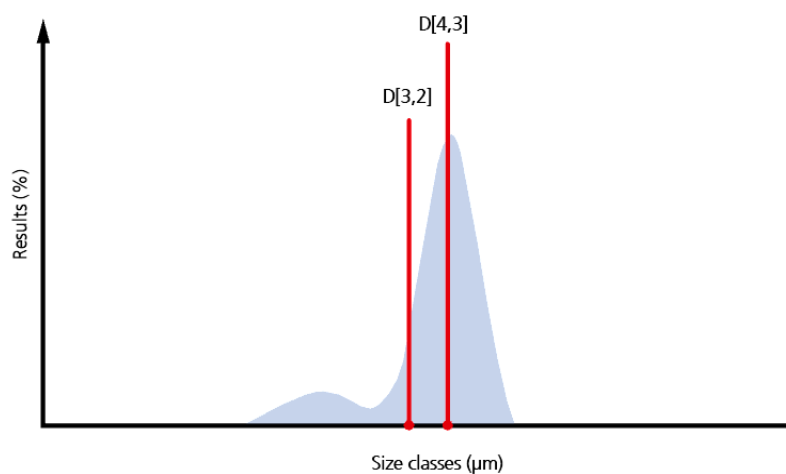


Gráfico 4.

Estas formulas indican sobre qué punto central de la frecuencia (en superficie o volumen) podría rotar la distribución. En efecto, son centros de gravedad de las respectivas distribuciones. La ventaja de este método de cálculo es obvio, la formula no contiene el numero de partículas y por tanto los cálculos de las medias y distribuciones no requieren el conocimiento del numero de partículas de la muestra. La tecnología de Difracción Laser calcula inicialmente una distribución basada en términos de volumen y esta es la razón por la que el valor del $D[4, 3]$ esta dado de una manera un poco especial a través de volúmenes relativos.

Percentiles Se define el percentil k-ésimo como el valor de la variable que deja inferiores o iguales a él las $k/100$ partes de las observaciones, es decir, el k por 100, donde k toma valores desde 1 a 99.

Así la $Dv50$ sería el diámetro máximo de partícula por debajo del cual existirá el 50% del volumen de la muestra, también es conocida como mediana en volumen

Los percentiles más comunes reportados son el $Dv10$, $Dv50$ y $Dv90$ (Gráfico 5).

Mediante el control de estos tres parámetros, es posible ver si hay cambios significativos en el tamaño de partícula, así como las alteraciones en los extremos de la distribución, lo que podría deberse a la presencia de finos o aglomerados de partículas de gran tamaño

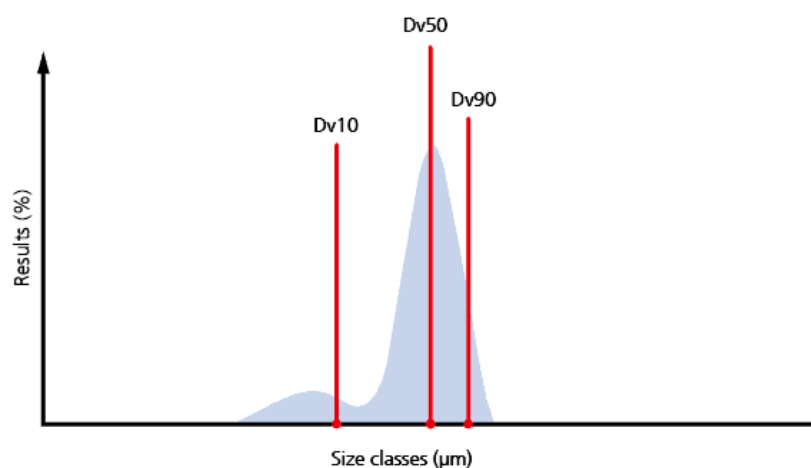


Gráfico 5.

El Gráfico 5 muestra la situación de $Dv10$, $Dv50$ y $Dv90$ en una distribución típica de tamaño de partículas con una proporción de finos significativa

En el Gráfico 6 se puede apreciar la distribución acumulada para el mismo tipo de producto.

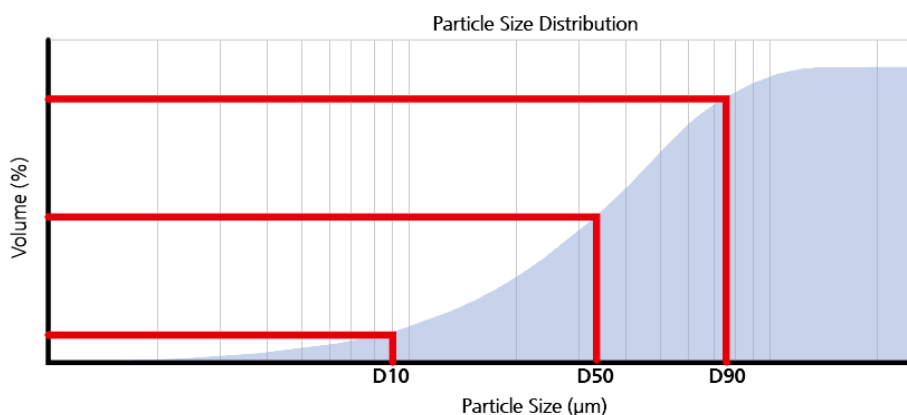


Gráfico 6.

El parámetro Uniformidad, se define como la desviación absoluta de la mediana y por tanto indica cuanto se acerca una distribución al modelo gaussiano

Es un parámetro adimensional y cuanto más polidispersa es una muestra, mayor es el valor.

VI.D.2.b. Tratamiento de la muestra

Estos equipos pueden trabajar en método húmedo o seco, en el caso de los peloides hemos trabajado con el húmedo, dada su consistencia, añadiendo la muestra directamente en la cubeta llena con agua y disgregando los aglomerados con ultrasonidos y agitación

VI.D.3. Clasificación según Pharmaceutical Dispensing

Todos los datos que utilizan para clasificar los polvos las farmacopeas tanto la Europea como la USP están basados en el uso de tamices para calcular la granulometría del producto y como mostraba Kiesskalt²¹⁶ en 1963, el límite de esta técnica está en las 44 µm tamaño superior al de las partículas de los peloides.

Los métodos ópticos permiten obtener de forma muy rápida datos suficientemente precisos de partículas con tamaños del orden de la centésima de micrómetro con lo que se puede medir bien el de los peloides y llegar a una clasificación más adecuada.

Teniendo en cuenta lo dicho, las clasificaciones de productos pulverulentos utilizadas para principios activos y coadyuvantes resultan demasiado grandes para los peloides y sólo en la sexta edición de la Pharmaceutical Dispensing²¹⁷

hay un rango de tamaño de partículas más amplio, que se puede aplicar mejor a los peloides. Según ésta serían: gruesas las partículas superiores a 420 μm , finas hasta 20 μm y micro las inferiores a este tamaño.

VI.E. HINCHABILIDAD

VI.E.1. Definición

Ver IV.C.

VI.E.2. Método

El método descrito en la Norma ASTM D 5890-06²¹⁸ se utiliza para medir el Índice de hinchabilidad de componentes minerales de la arcilla. Este método da lugar a un índice que permite evaluar las propiedades hinchantes de un mineral de arcilla en agua, de calidad reactivo, para estimar su uso como reductor de la permeabilidad o conductividad hidráulica.

El método es una adaptación del de la United States Pharmacopeia (USP) para la bentonita.

Se pesan 2 gramos de arcilla previamente desecada a 105 °C hasta peso constante.

Se añaden 90 ml de agua a una probeta graduada de 100 ml, se van añadiendo porciones de muestra de 0,1 gramos con una espátula sobre la superficie del agua en un periodo de tiempo de 30 segundos, permitiendo que caiga al fondo cada porción durante un mínimo de 10 minutos antes de adicionar la siguiente porción.

Repetir esta operación hasta la adición de los dos gramos de muestra. Lavar cuidadosamente las partículas que pudieran haber quedado en las paredes de la probeta con agua y enrasar a 100 ml.

Tapar la probeta y dejarla en reposo un mínimo de 16 horas desde la última adición de muestra.

Anotar el nivel, en ml, alcanzado por la parte superior del mineral con una aproximación de 0,5 ml.

Obsérvese el cambio de apariencia de la superficie superior del mineral decantado. El material de baja densidad floculado, con coloración blanquecina, debe ser ignorado.

El índice debe darse como ml/2g con una aproximación de 0,5 ml.

VI.E.2.a. Equipo

Probetas graduadas de 100 ml, con tapon, capaces de leer 0,5 ml.

VI.F. CALOR ESPECÍFICO

VI.F.1. Definición

Ver III.D.

VI.F.2. Medida del calor específico

El análisis térmico es un conjunto de técnicas experimentales basadas en la medida de los cambios físicos o químicos de los materiales en función de la temperatura. Una de las técnicas más utilizadas es la llamada Differential Scanning Calorimetry (DSC), Calorimetría diferencial de barrido, una importante herramienta utilizada para el control de la calidad de productos.

En esta técnica se mide la diferencia de calor entre una muestra y una referencia como función de la temperatura. La muestra y la referencia se mantienen a la misma temperatura durante el experimento.

Está basado en la definición dinámica del calor específico y es igual al Flujo de calor, HF, dividido por velocidad de calefacción, β , y por la masa de la muestra m.

El crisol de referencia permanece en la misma posición durante todas las mediciones en su pin de centrado

VI.F.3. Método

VI.F.3.a. Equipo

Equipo de calorimetría de Barrido modelo DSC1, enfriado por aire.de la marca Mettler Toledo dotado del software STARe para la toma y tratamiento de datos.

La precisión de la temperatura es de $\pm 0,02$ K, la velocidad de calentamiento de 0,02 a 300 K/min y la enfriamiento de 0,02 a 50 K/min.

VI.F.3.b. Tratamiento de la muestra

Las muestras fueron previamente desecadas a 105 °C y mantenidas en bolsas de material polimérico en desecadores con sílicagel.

Preparación de la muestra. Debe de existir un buen contacto de la muestra con el fondo del crisol. Las muestras pulverizadas de tamaño de partícula de unos

0,1 mm son adecuadas. Es necesario que los fondos de los crisoles estén planos y no deformados-

Cantidad de muestra. La magnitud de la señal es proporcional a la cantidad de muestra. Esto significa que a mayor cantidad de muestra mejores determinaciones de c_p .

Debe intentarse obtener señales de al menos 5 mW, con un máximo de 10 mW

Velocidad de calentamiento. Una velocidad de 10 K/min se emplea para las medidas de c_p .

Las muestras pulverulentas de tamaño de partícula de alrededor de 0,1 mm dan buenos resultados, si los polvos son muy finos se compactan con un punzón de teflón para evitar que el aire atrapado dificulte la conducción del calor.

Se utilizaron crisoles de 20 μ l de aluminio con pin de centrado para su colocación en el horno. El crisol de referencia permaneció en la misma posición durante todas las medidas. El equipo proporciona gráficos como el siguiente (Gráfico 7) en donde se recogen las variaciones del calor específico con la temperatura y sus valores numéricos

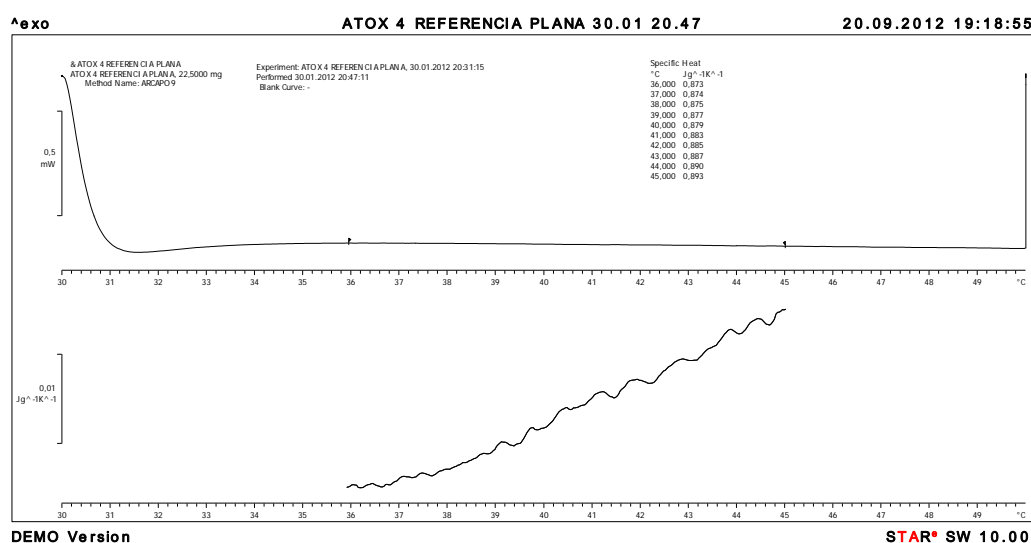


Gráfico 7.

VI.G. CURVAS DE ENFRIAMIENTO

VI.G.1. Descripción

Para estudiar el enfriamiento de los posibles peloides fabricados con estos productos hemos preparado en el laboratorio unos extemporáneos, utilizando

agua destilada desionizada y los diferentes productos objeto de esta memoria, tanto inorgánicos como orgánicos.

Estos peloides extemporáneos tienen un contenido en agua que en los productos inorgánicos varía del 60,34 % en el caso del caolín a un 65,10 % en el caso de la Bentonita Al, con un valor medio de 63,28 %. En el caso de los llamados productos orgánicos el porcentaje varía de un 60,85 en el caso del Avicel PH 101 al 71,37 % del PLANTOBALT, en este caso las variaciones en agua de las turbas se deben a la falta de homogeneidad de los productos.

VI.G.2. Método

Con los peloides extemporáneos preparados y siguiendo la técnica de Rambaud²¹⁹, se han obtenido las curvas de enfriamiento de los diferentes peloides²²⁰⁻²²¹⁻²²².

Se prepara un recipiente de poliestireno de 250 cm³ con tapa de rosca y un orificio central. Se llena con la muestra eliminando las burbujas de aire.

Se introduce la sonda de temperatura por el orificio de la tapa y se lleva a un baño termostático a 45°C. Cuando la sonda alcanza esta temperatura el recipiente se mantiene 30 minutos en el baño para conseguir la homogeneización térmica de la muestra y luego se introduce en otro baño termostático a 36°C.

Mediante un termómetro con sonda Pt 100 se monitoriza la temperatura del barro en intervalos de 15 segundos hasta que alcance los 36°C.

Se construye la curva tiempo vs temperatura y se halla la ecuación que mejor se ajusta a dicha curva experimental mediante el Programa Origin 8.

En este caso para una temperatura inicial de 45°C y una temperatura límite final de 36°C la amplitud será 9 °C y el primer tiempo de relajación será el que tarde en bajar a $(36+9/e)$, o sea 39,3 °C. Será el mismo tiempo que el que luego le cueste bajar hasta $[36+9/(e*e)]$, o sea a 37,2 °C. Otro intervalo igual y se alcanzará una temperatura de 36,4 °C y otro más y será 36,16 °C. En buena aproximación el tiempo que le cueste llegar a 36 °C será cuatro veces el tiempo de relajación.

VI.G.2.a. Equipo

En las determinaciones realizadas se han utilizado, además del material de vidrio usual en el laboratorio los equipos que se indican a continuación.

Baño termostático, marca Lauda, modelo Alpha RA 8, para la curva de enfriamiento.

Baño termostático, marca Lauda, modelo E-100, para la curva de enfriamiento.

Termopar, marca Cole- Parmer, modelo 91100-50, para la curva de enfriamiento.

Además del software propio de los equipos instrumentales se ha utilizado el Programa Origin 8, para el cálculo de la ecuación de las curvas de enfriamiento.

El agua utilizada para la preparación de las muestras fue obtenida utilizando un sistema formado por un destilador Fiesteen Cyclon, acoplado a un equipo Water Pro PS de Labconco y finalmente a un Synergy UV de Millipore.

VI.H. TEXTURA INSTRUMENTAL

VI.H.1. Descripción

Ver IV.A.; IV.D. y IV.E.

VI.H.2 Método

VI.H.2.a. Equipo

El ensayo se realiza con el texturímetro marca Brookfield LFRA, modelo Texture Analyzer LRFA 1000. El equipo trabaja en el rango de 0 a 1000 g con una resolución de 0,10 g, y una precisión de $\pm 0,5\%$ del fondo de escala.

La velocidad de avance de la sonda es de 0,1 a 10mm/s en incrementos de 0,1 mm/s, o de 1 a 10 mm/s en incrementos de 1mm/s con una precisión de $\pm 0,1\%$ del punto de consigna.

La posición de la sonda puede controlarse entre 0 y 75 mm con una resolución de 0,1 mm y una precisión de 0,1 mm. Se utiliza una sonda de acero inoxidable, esférica de 10 mm de diámetro, referencia TA 38, fabricada con una tolerancia mejor de 0,1 %.

VI.H.2.b. Tratamiento de la muestra

Los peloides extemporáneos están formados por mezclas preparadas en el laboratorio con los materiales sólidos, susceptibles de ser usados para la preparación de peloides y agua destilada desionizada obtenida con un sistema formado por un destilador Fiesteen Cyclon, acoplado a un equipo Water Pro PS de Labconco y finalmente a un Synergy UV de Millipore.

Las muestras se prepararon añadiendo el agua sobre los sólidos, dejando que esta mezcla se humectara naturalmente y luego se homogenizó de forma manual.

VI.H.3 Medida de la textura instrumental

Para realizar la medida, la muestra se coloca en un recipiente de material polimérico de forma troncocónica invertida procurando que no queden burbujas de aire en su interior.

Se utiliza la sonda esférica y el método TPA con dos ciclos consecutivos. El Análisis del perfil de textura o TPA es uno de los análisis realizados en el campo de la ingeniería de materiales que se usa para medir las propiedades físicas y establecer el comportamiento de los sólidos cuando se produce compresión y relajación en los mismos.

Fue propuesto en 1963 y desarrollado por Szczesnaik²²³ en un instrumento llamado General Food Texturometer.

El método consiste en que una muestra sólida o semisólida es comprimida 2 veces hasta cerca de un 80 % de su altura original.

El equipo proporciona los datos numéricos y gráficos de cada producto analizado. La prueba se repite tres veces y se toma el valor medio de las tres determinaciones.

VI.I. VARIACION DE LA TEXTURA CON EL CONTENIDO EN AGUA

VI.I.1. Descripción

Ver IV.H.

VI.I.2 Método

VI.I.2.a. Equipo

Ver VI H 2.a

VI.I.2.b. Tratamiento de la muestra

Las muestras de cada uno de los productos se prepararon como se describe en VI.H.2.b. Partiendo de una mezcla de producto y agua con muy poca cantidad de esta, tal que no podría utilizarse como peloide, se añade agua para conseguir un producto con más humedad y ya manejable que sería el primero de la serie., Se continúa con esta secuencia hasta llegar a una mezcla con una dureza tan pequeña que el equipo no lo detecta como muestra.

Cada uno de estos productos fue sometido a la determinación de su textura con el mismo procedimiento que el indicado en VI.H.2.b.

De cada muestra se mide su contenido en agua siguiendo VI. C. y partiendo de los datos de dureza y adhesividad y del porcentaje en agua se calculan las ecuaciones y los parámetros de caracterización de cada producto.

CAPÍTULO VII. RESULTADOS

VII.A. ANÁLISIS MINERALÓGICO

En los Gráficos 8 a 23, se exponen los difractogramas de los productos inorgánicos objeto de esta memoria, clasificados por orden alfabético.

1) ATOX

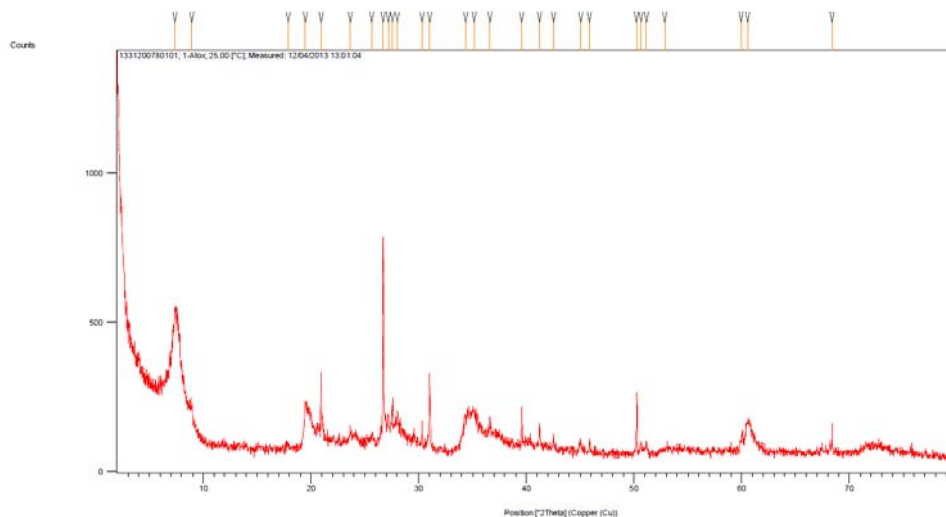


Gráfico 8. CAI-Q

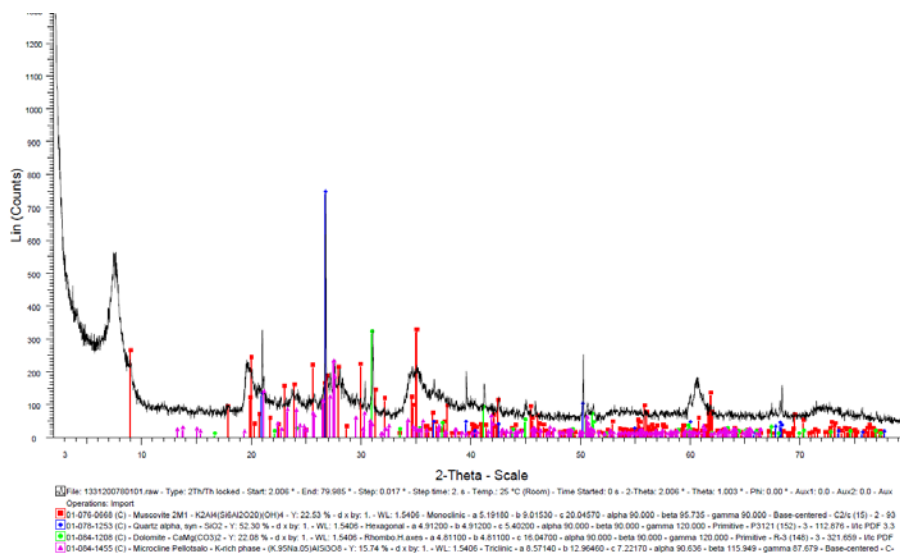


Gráfico 9. CAI-G

2) Bentonita Al

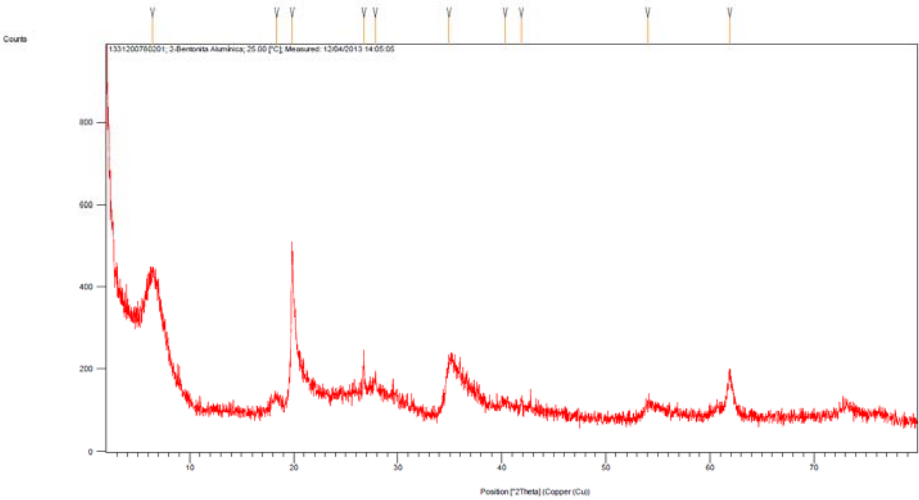


Gráfico 10. CAI-Q

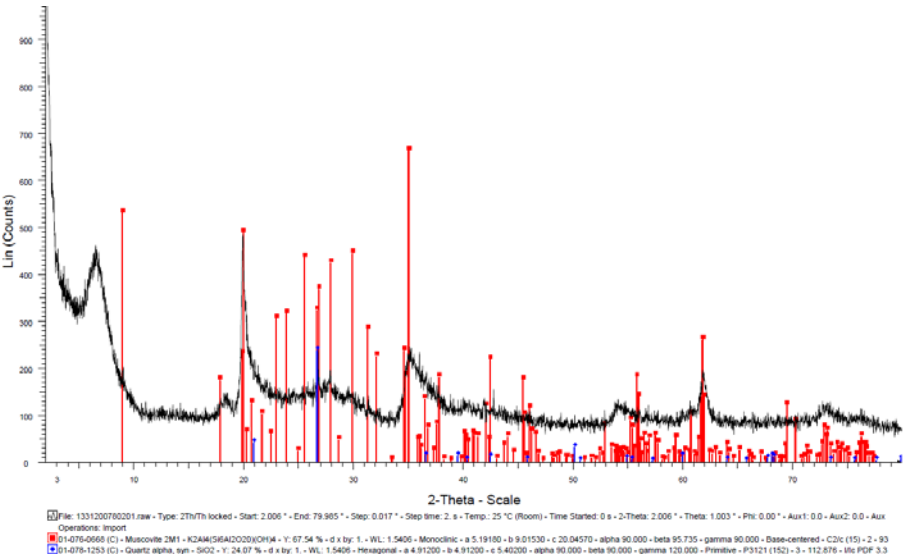


Gráfico 11. CAI-G

3) Bentonita Mg

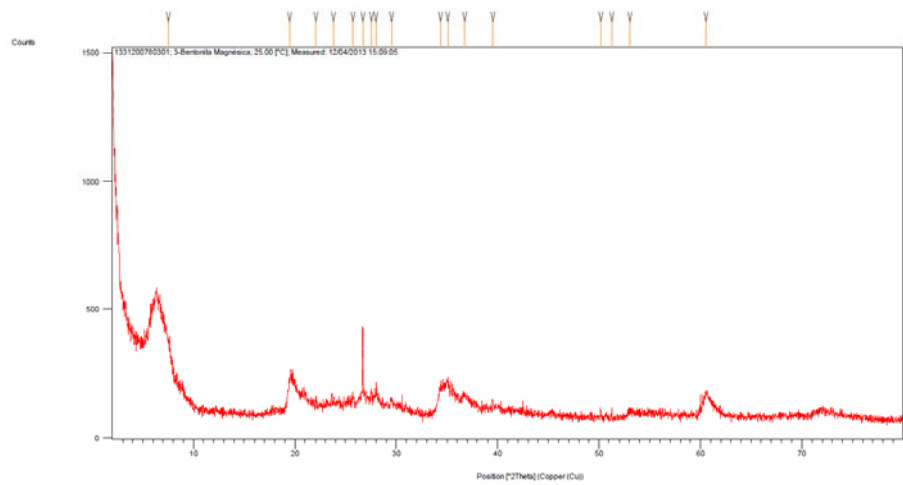


Gráfico 12. CAI-Q

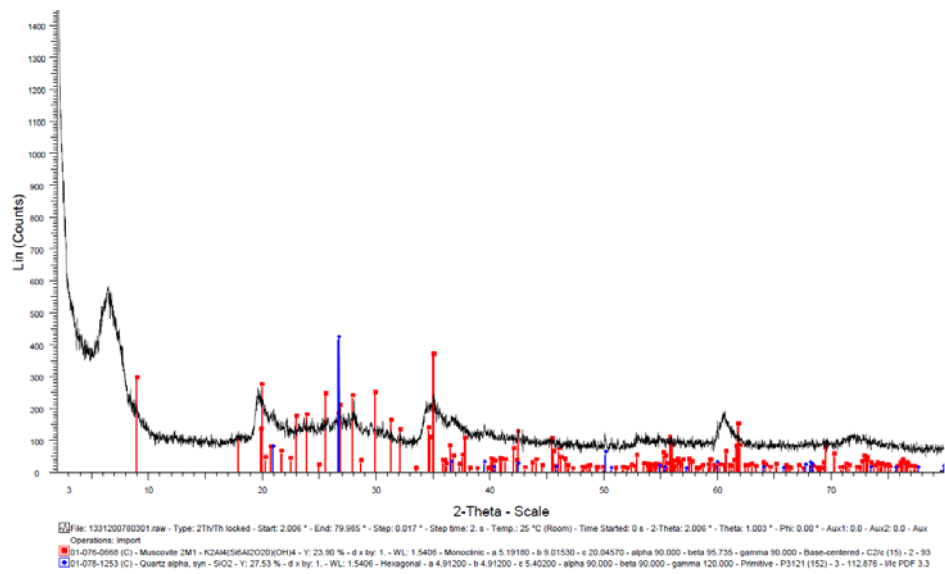


Gráfico 13. CAI-G

4) Bentonita Volcangel

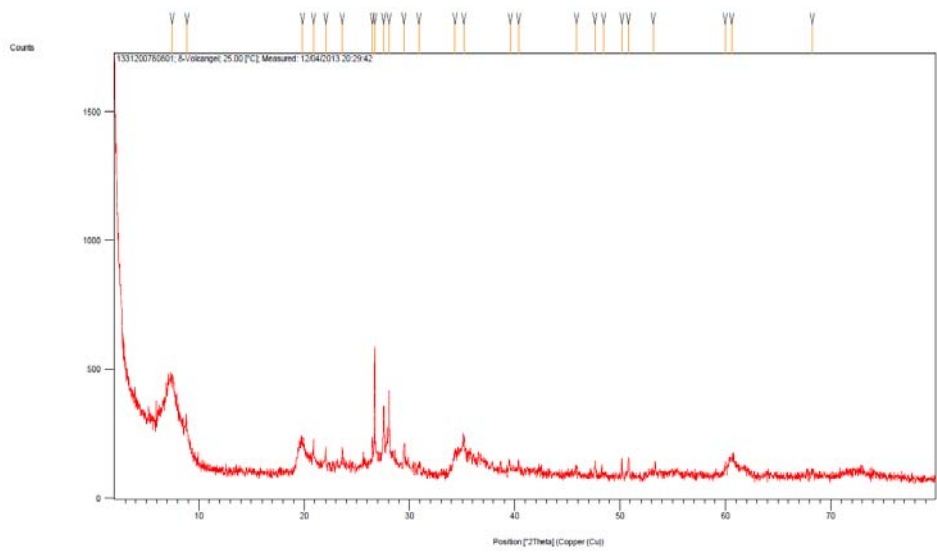


Gráfico 14. CAI-Q

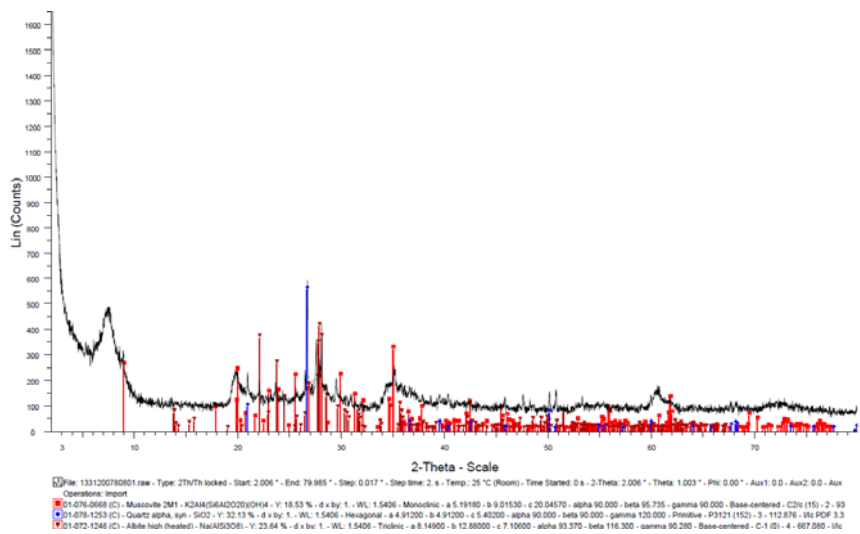


Gráfico 15. CAI-G

5) Caolín G-40/7M

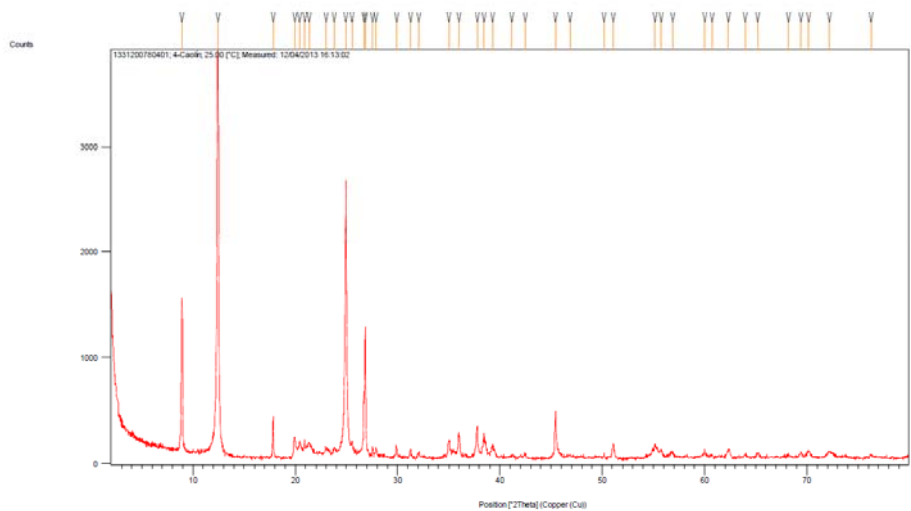


Gráfico 16. CAI-Q

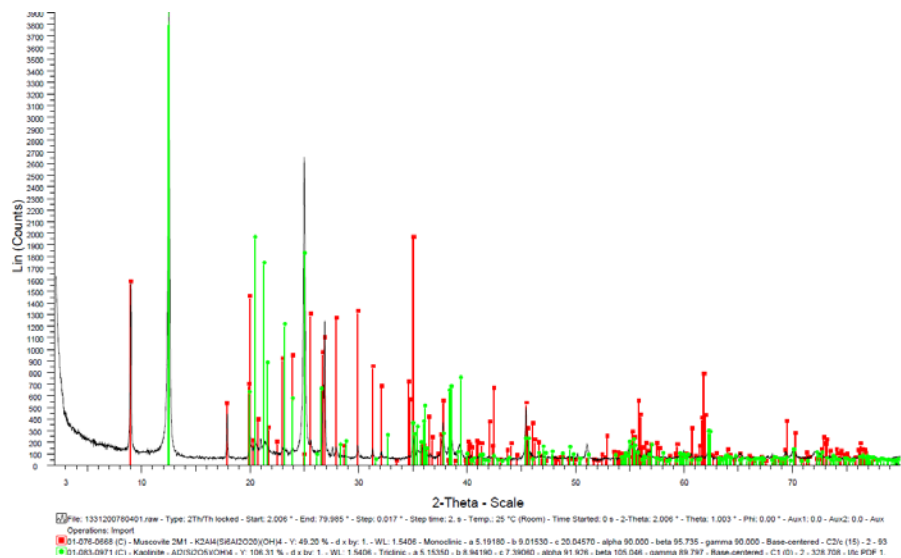


Gráfico 17. CAI-G

6) Kerolita

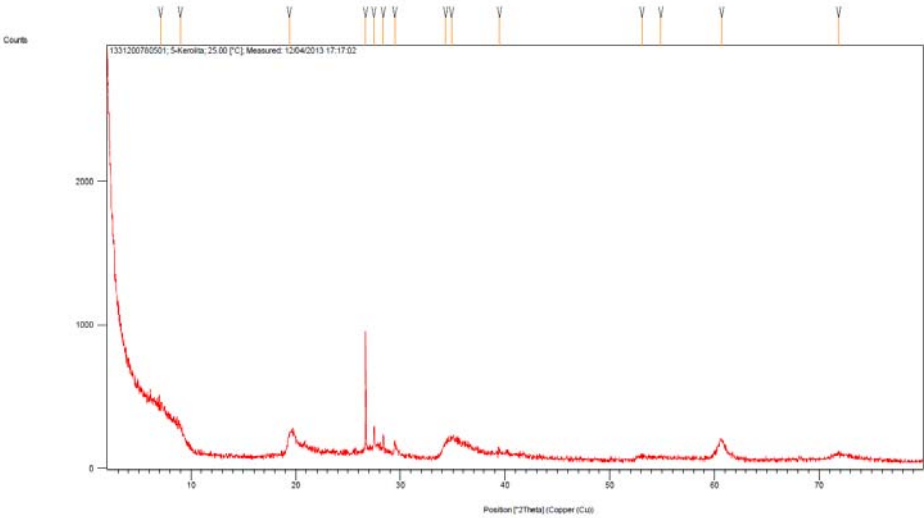


Gráfico 18. CAI-Q

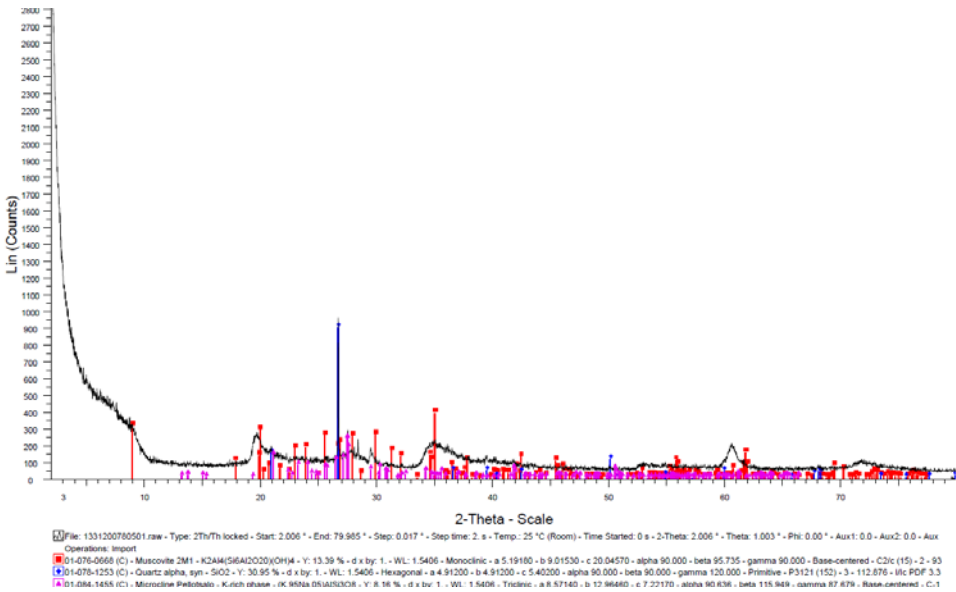


Gráfico 19. CAI-G

7) Palygel SMV

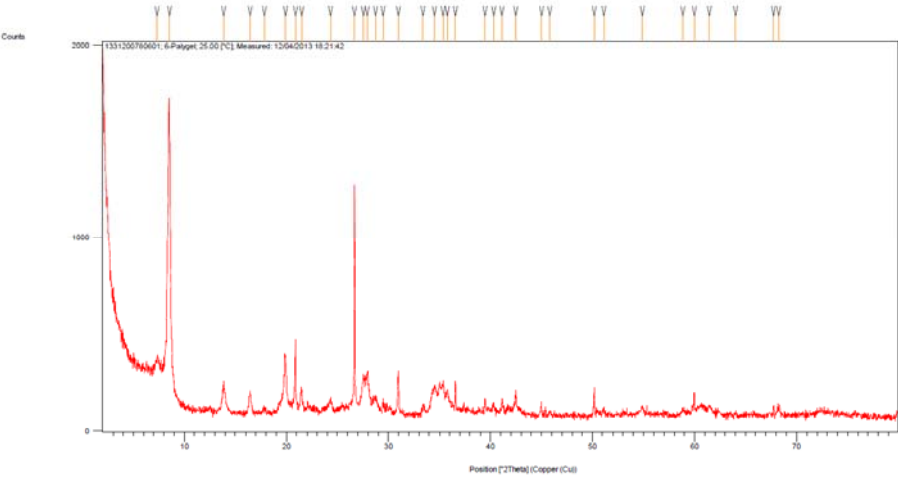


Gráfico 20. CAI-Q

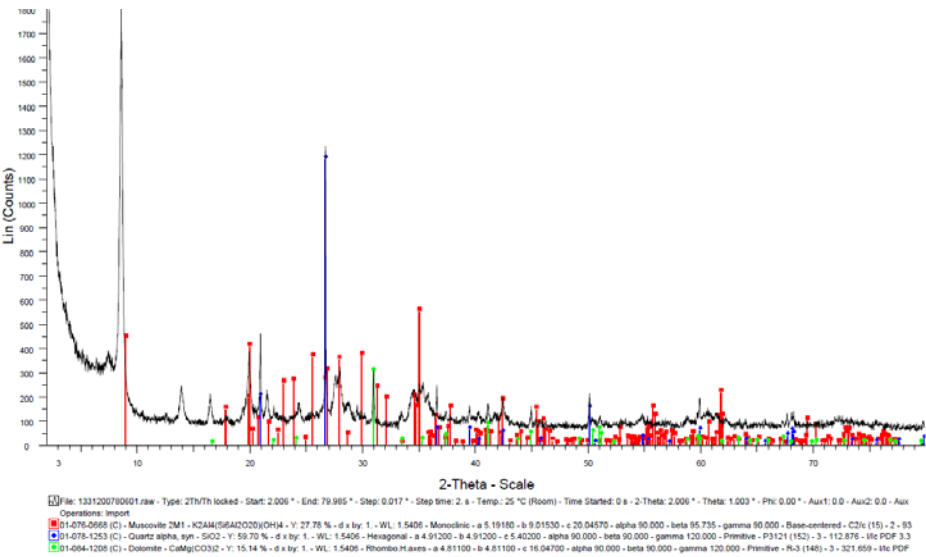


Gráfico 21. CAI-G

8) SPLF ELITE

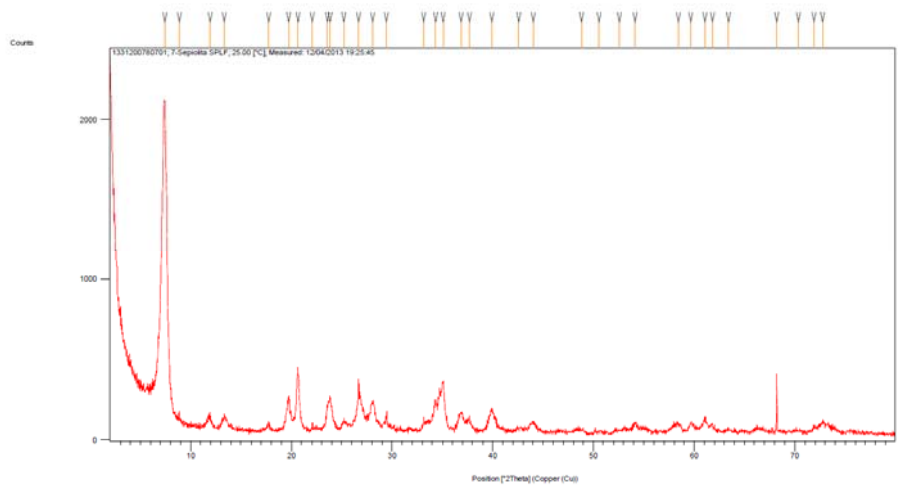


Gráfico 22. CAI-Q

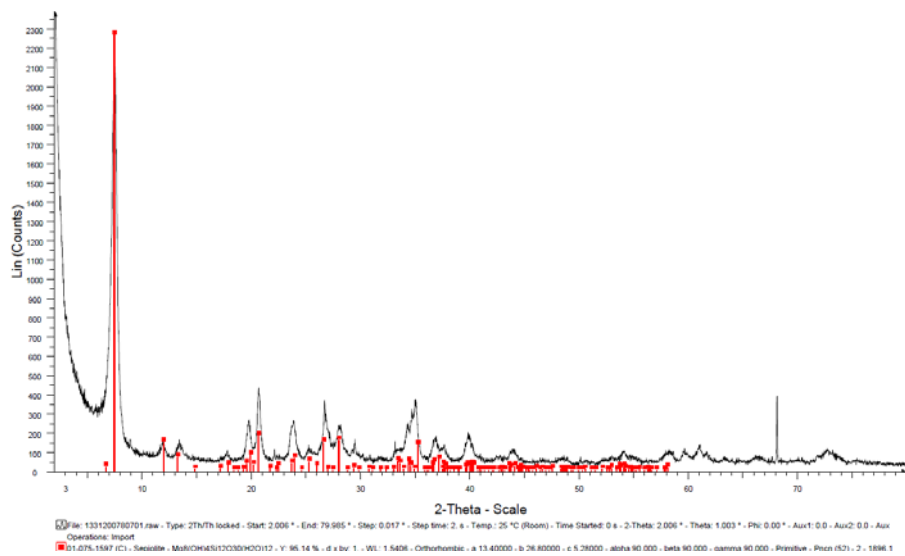


Gráfico 23. CAI-G

En las siguientes Tablas, se resumen los resultados mineralógicos deducidos a partir de los difractogramas anteriormente expuestos. El CAI-Q en la Tabla 4 propone la siguiente identificación cualitativa y el CAI-G en la Tabla 5 muestra el análisis mineralógico cuantitativo y en la Tabla 6 el análisis de la mineralogía de las arcillas.

	Cuarzo	Dolomita	Feldespato	Mica	Esmectita	Al (OH)3	Caolinita	Kerolita	Palygorskita	Sepiolita
ATOX	✓	✓	✓	✓	✓					
B Al					✓	✓(¿)				
B Mg	✓				✓					
B Volcangel	✓		✓	✓	✓					
Caolin	✓			✓			✓			
Kerolita	✓							✓		
Palygel	✓	✓							✓	✓(¿)
SPLF				✓						✓

✓ Mineral identificado

(¿) Mineral dudoso: identificación basada en pocas líneas de difracción

Tabla 4. Identificación mineralógica cualitativa CAI-Q

	Filosilicatos %	Cuarzo %	Feldespato Potásico %	Plagioclasa %	Dolomita %
ATOX	53	14	25		8
B Al	96	4			
B Mg	88	12			
B Volcangel	50	10		40	
Caolin	100	*			
Kerolita	60	16	24		
Palygel	75	19			6
SPLF	100	*			

* Fases presentes en la muestra en pequeña cantidad pero no cuantificables

Tabla 5. Análisis mineralógico CAI-G

	Esmerita %	Interstratificado I/SR1 %	Illita/Mica %	Caolinita %	Sepiolita %	Palygorskita %	Kerolita Stevensita %
ATOX	63	27	10				
B Al	100						
B Mg	83	10	7				
B Volcangel	85	6	9				
Caolin			25	75			
Kerolita							100
Palygel	6		*	1	4	89	
SPLF			1		99		

* Fases presentes en la muestra en pequeña cantidad pero no cuantificables

Tabla 6. Análisis de la mineralogía de las arcillas CAI-G

VII.B. COMPOSICIÓN QUÍMICA

En las Tablas 7a, 7b y 7c hemos reunido los resultados analíticos de los ocho productos inorgánicos objeto de este trabajo. Se muestra la composición en % en óxidos según CAI-Q.

	SiO₂	MgO	Al₂O₃	CaO	Na₂O	Fe₂O₃	K₂O	TiO₂	F
ATOX	59,07	24,51	6,72	2,56	2,49	2,09	1,65	0,34	0,31
B Al	64,56	11,91	15,85	1,59	0,89	3,51	0,88	0,22	0,31
B Mg	60,61	23,92	8,02	1,35	0,23	3,34	1,55	0,42	0,33
B Volcangel	57,39	19,18	9,53	3,49	2,60	3,97	1,87	0,49	0,32
Caolin	57,10	0,25	37,27	0,05	0,07	1,78	3,10	0,10	
Kerolita	62,85	27,90	3,76	2,09	0,03	1,66	0,91	0,18	0,38
Palygel	64,15	18,62	8,83	2,63	0,02	3,29	1,22	0,44	0,34
SPLF	66,50	26,69	2,47	0,54	0,65	0,90	0,87	0,13	1,17

Tabla 7a. Composición en óxidos en %

	P₂O₅	MnO	BaO	SrO	SO₃	ZrO₂	Rb₂O	ZnO	Cl
ATOX	0,12	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
B Al	0,05	0,03	0,02	0,03	0,04	0,02	0,01	0,01	0,07
B Mg	0,07	0,04	0,03	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,02
B Volcangel	0,12	0,05	0,07	0,02	0,83	0,01	0,01	0,01	0,02
Caolin	0,10				0,05	0,01	0,05	0,01	
Kerolita	0,06	0,04	0,03	0,01	0,05	0,01	0,01		0,03
Palygel	0,05	0,07	0,03	0,01	0,03	0,01	0,01		0,06
SPLF	0,04	0,02			0,02	0,01	0,01		

Tabla 7b. Composición en óxidos en %(cont)

	NiO	CuO	Ga ₂ O ₃	SnO ₂	PbO	As ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
ATOX							
B Al							
B Mg							
B Volcangel		0,01					
Caolin		0,01	0,01	0,01	0,01		
Kerolita						0,01	
Palygel							0,01
SPLF	0,01						

Tabla 7c. Composición en óxidos en % (cont)

VII.C. COMPOSICIÓN CENTESIMAL

En las Tablas 8 y 9 se han reunido los resultados de la composición centesimal en agua (humedad), sólidos y cenizas de los materiales objeto de estudio.

MATERIALES INORGÁNICOS:

	ATOX	BentonitaAl	Bentonita Mg	Bentonita Volcangel	Caolin	Kerolita	Palygel	SPLF
%Humedad	10,51	12,55	11,54	7,56	1,00	8,3	9,45	10,14
%Sólidos	89,49	87,45	88,46	92,44	99,00	91,70	90,55	89,86
% Cenizas	83,83	81,46	82,70	86,33	88,15	85,93	81,32	82,19
Cenizas/Sólidos	0,94	0,93	0,93	0,93	0,89	0,94	0,90	0,91

Tabla 8. Composición centesimal

MATERIALES ORGÁNICOS:

	Avicel PH -101	PLANTO BALT	Turba molida
%Humedad	4,07	23,89	31,96
%Sólidos	95,93	76,11	68,04
% Cenizas	0	2,31	39,37
Cenizas/Sólidos	0	0,03	0,57

Tabla 9. Composición centesimal

VII.D. TAMAÑO DE PARTÍCULA

En los Gráficos 24 a 31 y 33 a 35 se exponen los histogramas de la granulometría de los productos objeto de esta memoria. Así mismo los resultados numéricos a partir de los cuales se han obtenido estos gráficos, obtenidos del software del equipo, se recogen el Anexo III.

MATERIALES INORGÁNICOS:

1) ATOX

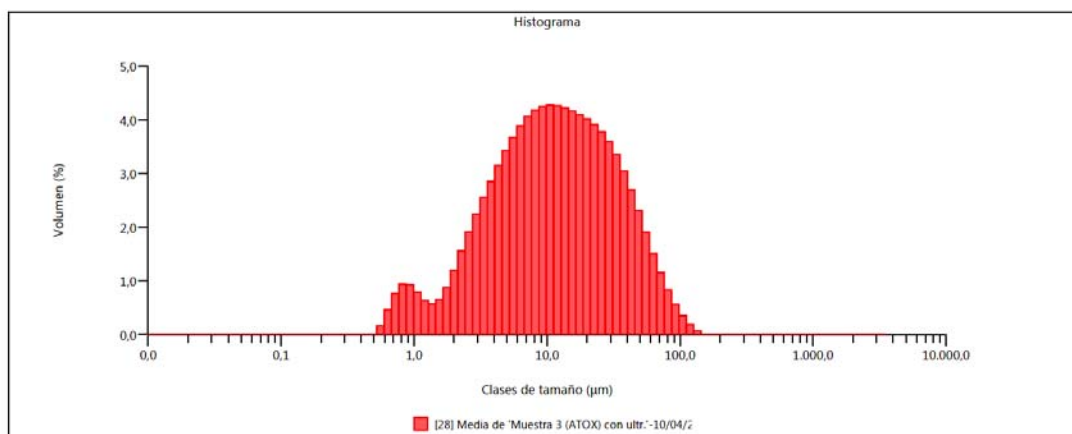


Gráfico 24. Histograma granulometría ATOX

2) Bentonita Al

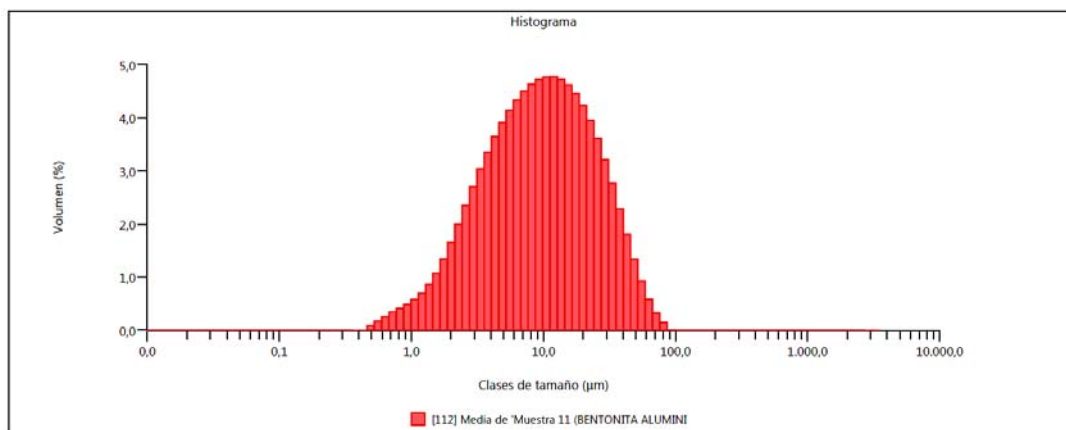


Gráfico 25. Histograma granulometría Bentonita Al

3) Bentonita Mg

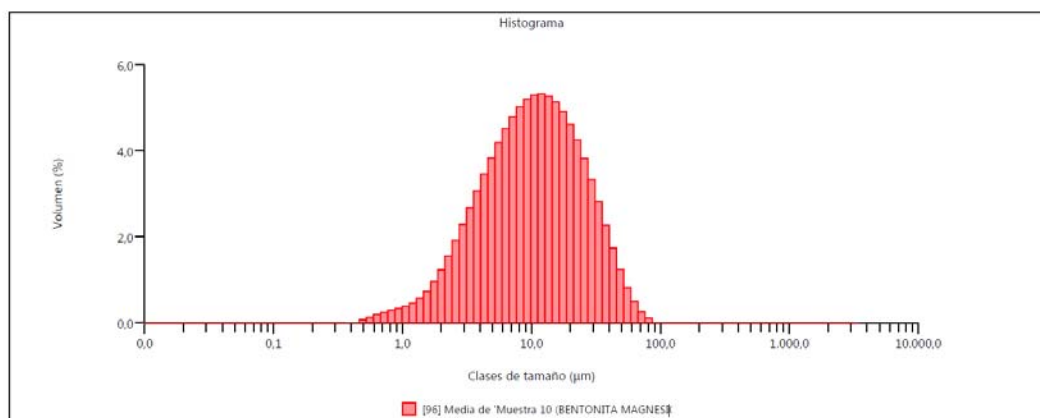


Gráfico 26. Histograma granulometría Bentonita Mg

4) Bentonita Volcangel

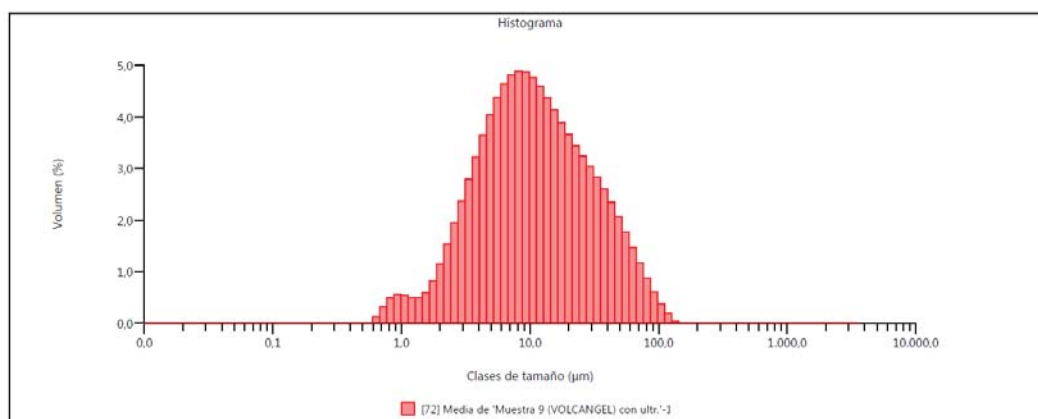


Gráfico 27. Histograma granulometría Bentonita Volcangel

5) Caolin G-40/7M

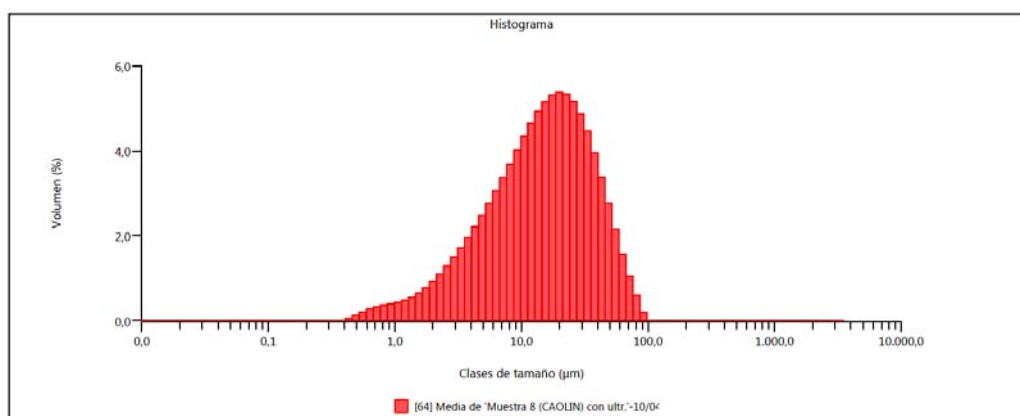


Gráfico 28. Histograma granulometría Caolín G-40/7M

6) Kerolita

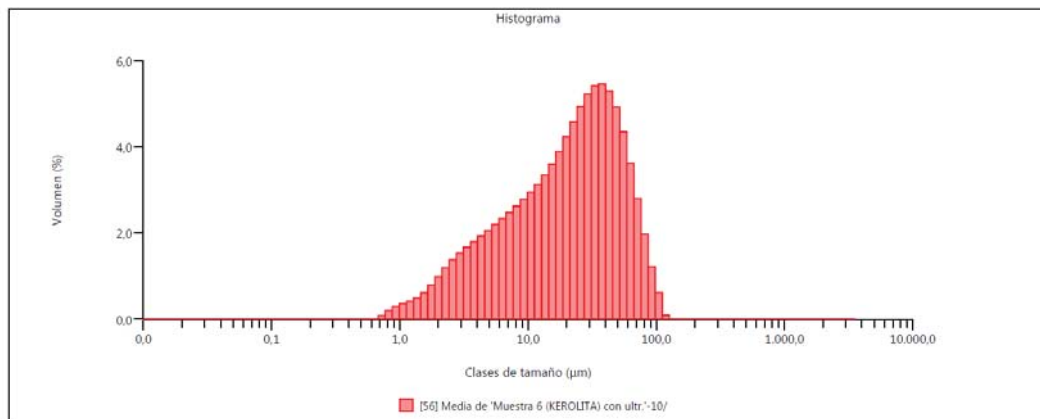


Gráfico 29. Histograma granulometría Kerolita

7) Palygel SMV

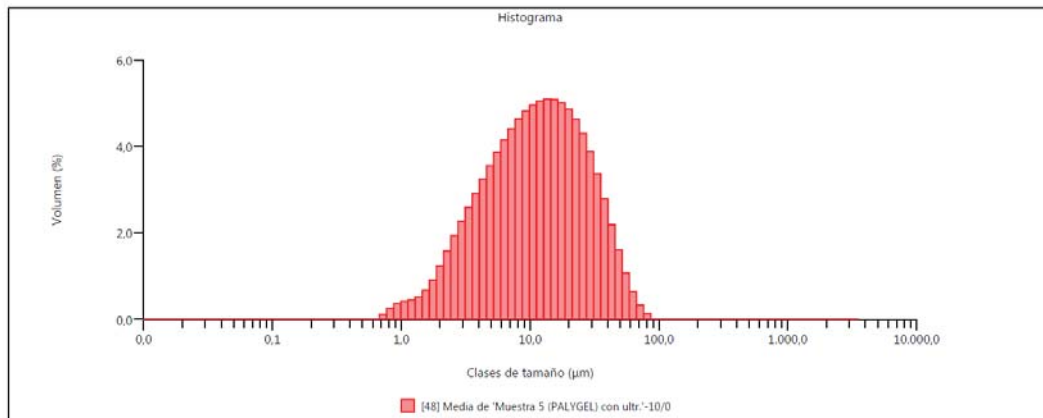


Gráfico 30. Histograma granulometría Palygel SMV

8) SPLF ELITE

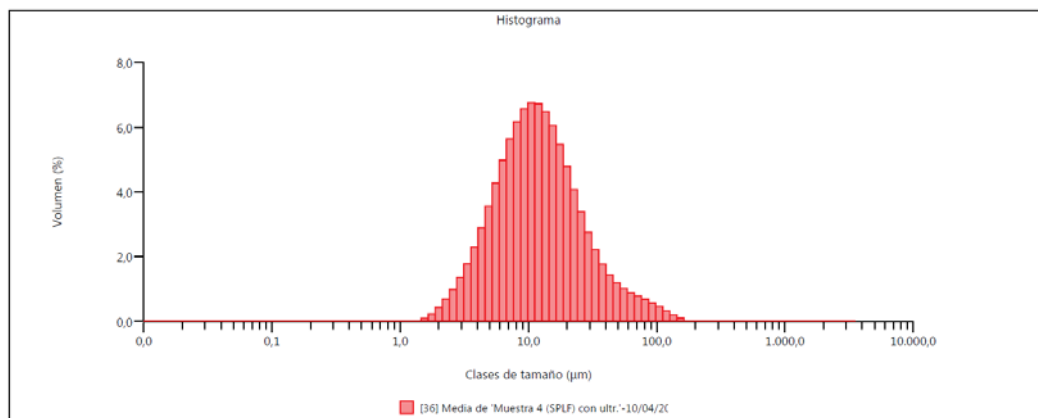


Gráfico 31. Histograma granulometría SPLF ELITE

En la Tabla 10, hemos reunido los resultados estadísticos del análisis granulométrico de los productos inorgánicos estudiados en esta memoria.

	ATOX	Bentonita Al	Bentonita Mg	Bentonita Volcangel	Caolin	Kerolita	PALYGEL	SPLF
Moda μm	10,7	11,3	11,7	8,45	20,1	36,1	14,0	11,0
D [3.2] μm	5,56	5,42	6,17	6,27	7,08	9,07	6,74	8,95
D [4:3] μm	18,0	13,8	14,1	17,2	19,6	27,1	15,3	17,0
Dv 10 μm	2,5	2,42	2,89	2,91	3,25	3,55	3,00	4,44
Dv 50 μm	11,2	9,49	10,3	10,2	14,9	21,6	11,2	11,5
Dv 90 μm	43,2	31,4	30,8	42,0	42,8	59,6	33,7	34,1
Dv 100 μm	143	86,2	86,0	141,0	103	126	86,1	163
Uniformidad	1,132	0,949	0,845	1,164	0,819	0,819	0,850	0,879
ASE m^2/kg	1080	1107	972,5	957,3	847,6	661,4	890,0	670,5

Tabla 10. Resultados del análisis granulométrico

En la Tabla 11 y Gráfico 32 se presentan los resultados atendiendo a la clasificación dada por Pharmaceutical Dispensing²²⁴.

μm	ATOX	B Al	B Mg	Volcangel	Caolin	Kerolita	PALYGEL	SPLF
<20	68,91	77,06	76,69	72,34	62,04	47,48	72,81	76,03
>20								
<420	31,09	22,94	23,31	27,66	37,96	52,52	27,19	23,97
> 420	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabla 11. Clasificación según tamaño de partícula

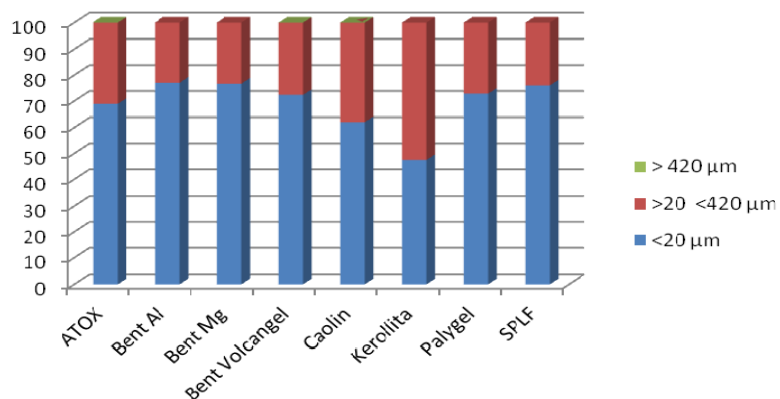


Gráfico 32. Diagrama de barras del tamaño de partículas

MATERIALES ORGÁNICOS:

9) Avicel PH -101

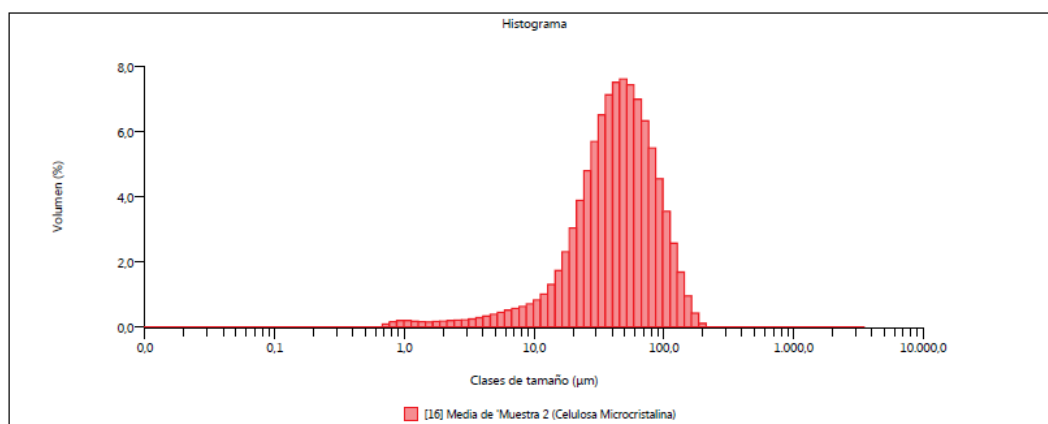


Gráfico 33. Histograma granulometría Avicel PH -101

10) PLANTOBALT

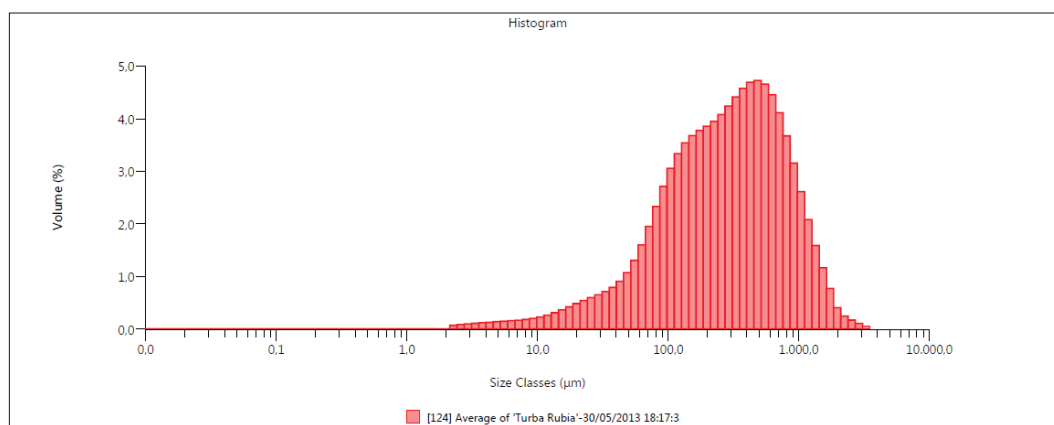


Gráfico 34. Histograma granulometría PLANTOBALT

En la Tabla 12, hemos reunido los resultados estadísticos del análisis granulométrico de los productos orgánicos estudiados en esta memoria.

En la Tabla 13 y Gráfico 36 se presentan los resultados atendiendo a la clasificación dada por HUSA Pharmaceutical Dispensing.

11) Turba molida

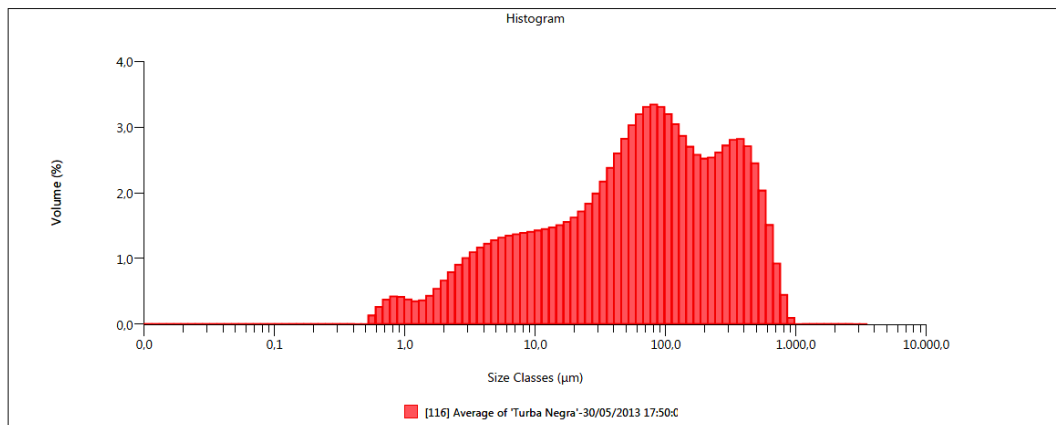


Gráfico 35. Histograma granulometría Turba molida

	AVICEL PH	PLANTOBALT	TURBA MOLIDA
Moda μm	47,8	474	81
D [3.2] μm	21	95,7	11,5
D [4:3] μm	50,7	416	139
Dv 10 μm	14,9	57,5	4,35
Dv 50 μm	43,9	288	68,4
Dv 90 μm	96,3	945	403
Dv 100 μm	210	3460	970
Uniformidad	0,570	0,981	1,690
ASE m^2/kg	286,2	63,72	519,9

Tabla 12. Resultados del análisis granulométrico

μm	AVICEL PH	PLANTOBALT	TURBA MOLIDA
<20	15,27	3,44	20,65
>20 <420	84,73	62,58	71,89
> 420	0	33,98	7,46

Tabla 13. Clasificación según tamaño de partícula

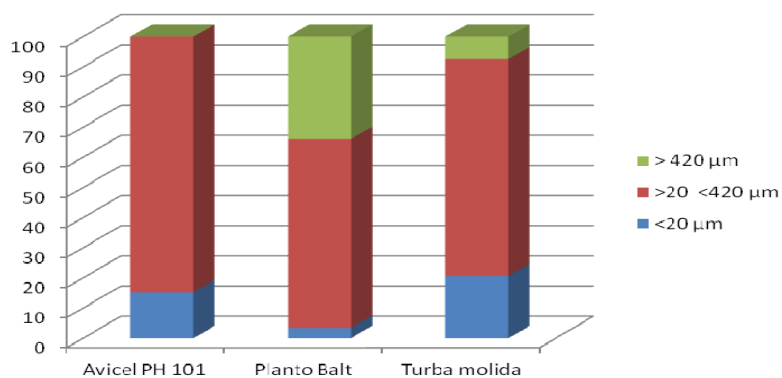


Gráfico 36. Diagrama de barras del tamaño de partículas

VII.E. HINCHABILIDAD

En las Tablas 14 y 15 se presentan los resultados del test de Hinchabilidad en ml/2g, y en la Figura 2 la imagen de la hinchabilidad de los productos objeto de esta memoria.

MATERIALES INORGÁNICOS:

ATOX	Bentonita Al	Bentonita Mg	Bentonita Volcangel	Caolin	Kerolita	PALYGEL	SPLF
30	11,5	12	30	5	5,5	9,5	40

Tabla 14. Resultados del test de Hinchabilidad en ml/2g

MATERIALES ORGÁNICOS:

AVICEL PH	PLANTOBALT	TURBA MOLIDA
9,5	15	5

Tabla 15. Resultados del test de Hinchabilidad en ml/2g

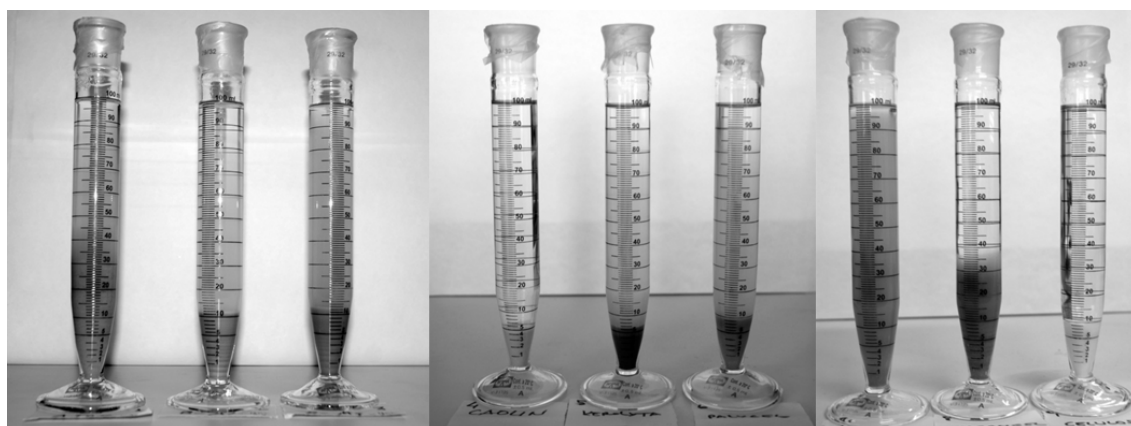


Figura 2. Hinchabilidad de las arcillas y Avicel PH (ATOX, Bentonita Al, Bentonita Mg, Caolín, Kerolita, Palygel, SPLF, Volcangel y Avicel)

VII.F. CALOR ESPECÍFICO

En las Tablas 16 a 26 se presentan los resultados del calor específico medido de los productos objeto de esta memoria. En cada una de las Tablas se muestra el calor específico en el rango entre 36 a 45 °C, temperaturas usuales de aplicación de los peloides en centros termales, el calor específico medio en este rango y la correspondiente desviación estándar.

MATERIALES INORGÁNICOS:

1) ATOX

C_p (entre 36 a 45°C) Jkg⁻¹ K⁻¹	0,873-0,892
C_p. Valor medio Jkg⁻¹ K⁻¹	0,882
Desviacion estándar. Jkg⁻¹ K⁻¹	0,007

Tabla 16. Resultado calor específico ATOX

2) Bentonita Al

C_p (entre 36 a 45°C) Jg⁻¹ K⁻¹	0,855-0,865
C_p. Valor medio Jg⁻¹ K⁻¹	0,859
Desviacion estándar. Jg⁻¹ K⁻¹	0,003

Tabla 17. Resultado calor específico Bentonita Al

3) Bentonita Mg

C_p (entre 36 a 45°C) Jg⁻¹ K⁻¹	0,940-1,010
C_p. Valor medio Jg⁻¹ K⁻¹	0,981
Desviacion estándar. Jg⁻¹ K⁻¹	0,025

Tabla 18. Resultado calor específico Bentonita Mg

4) Bentonita Volcangel

C_p (entre 36 a 45°C) Jg⁻¹ K⁻¹	0,895-0,900
C_p. Valor medio Jg⁻¹ K⁻¹	0,898
Desviacion estándar. Jg⁻¹ K⁻¹	0,001

Tabla 19. Resultado calor específico Bentonita Volcangel

5) Caolín G-40/7M

C_p (entre 36 a 45°C) $Jg^{-1} K^{-1}$	0,971-0,975
C_p . Valor medio $Jg^{-1} K^{-1}$	0,972
Desviacion estándar. $Jg^{-1} K^{-1}$	0,002

Tabla 20. Resultado calor específico Caolín G-40/7M

6) Kerolita

C_p (entre 36 a 45°C) $Jg^{-1} K^{-1}$	0,859-0,876
C_p . Valor medio $Jg^{-1} K^{-1}$	0,870
Desviacion estándar. $Jg^{-1} K^{-1}$	0,005

Tabla 21. Resultado calor específico Kerolita

7) PALYGEL

C_p (entre 36 a 45°C) $Jg^{-1} K^{-1}$	0,751-0,776
C_p . Valor medio $Jg^{-1} K^{-1}$	0,765
Desviacion estándar. $Jg^{-1} K^{-1}$	0,009

Tabla 22. Resultado calor específico PALYGEL

8) SPLF

C_p (entre 36 a 45°C) $Jg^{-1} K^{-1}$	1,264-1,245
C_p . Valor medio $Jg^{-1} K^{-1}$	1,253
Desviacion estándar. $Jg^{-1} K^{-1}$	0,008

Tabla 23. Resultado calor específico SPLF

MATERIALES ORGÁNICOS:

9) Avicel PH -101

C_p (entre 36 a 45°C) $Jg^{-1} K^{-1}$	1,402-1,444
C_p . Valor medio $Jg^{-1} K^{-1}$	1.420
Desviacion estándar. $Jg^{-1} K^{-1}$	0,015

Tabla 24. Resultado calor específico Avicel PH -101

10) PLANTOBALT

C_p (entre 36 a 45°C) $Jg^{-1} K^{-1}$	1,200-1,399
C_p . Valor medio $Jg^{-1} K^{-1}$	1,291
Desviación estándar. $Jg^{-1} K^{-1}$	0,071

Tabla 25. Resultado calor específico PLANTOBALT

11) Turba molida

C_p (entre 36 a 45°C) $Jg^{-1} K^{-1}$	1,101-1,211
C_p . Valor medio $Jg^{-1} K^{-1}$	1,148
Desviación estándar. $Jg^{-1} K^{-1}$	0,039

Tabla 26. Resultado calor específico Turba molida

VII.G. CURVAS DE ENFRIAMIENTO DE LOS PELOIDES

En los Gráficos 37 a 44 se muestran las curvas experimentales (trazo negro) y las obtenidas mediante el programa Origim 8 (trazo rojo) de las mezclas preparadas con los productos inorgánicos y agua destilada (véase VI.G.1, pág. 69).

MATERIALES INORGÁNICOS:

1) ATOX

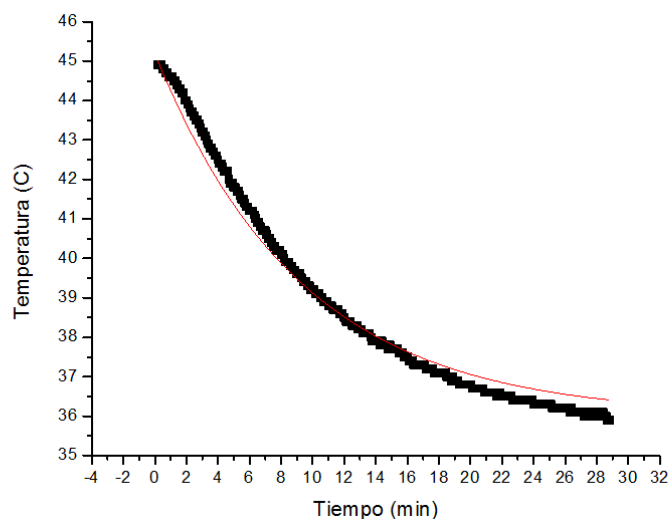


Gráfico 37. Curva de enfriamiento de ATOX

2) Bentonita Al

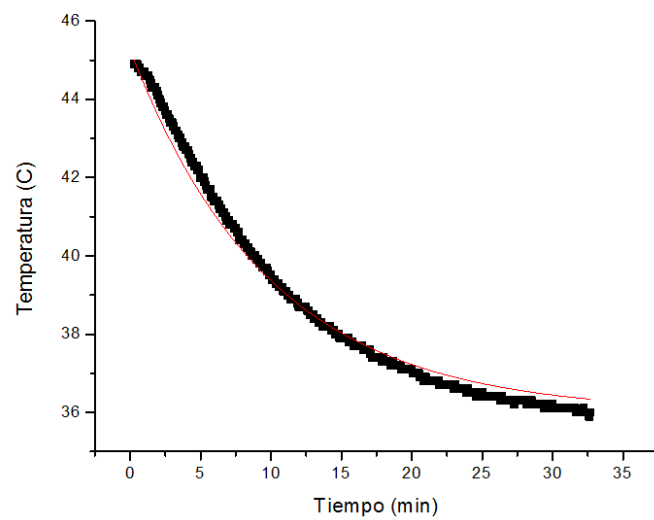


Gráfico 38. Curva de enfriamiento de Bentonita Al

3) Bentonita Mg

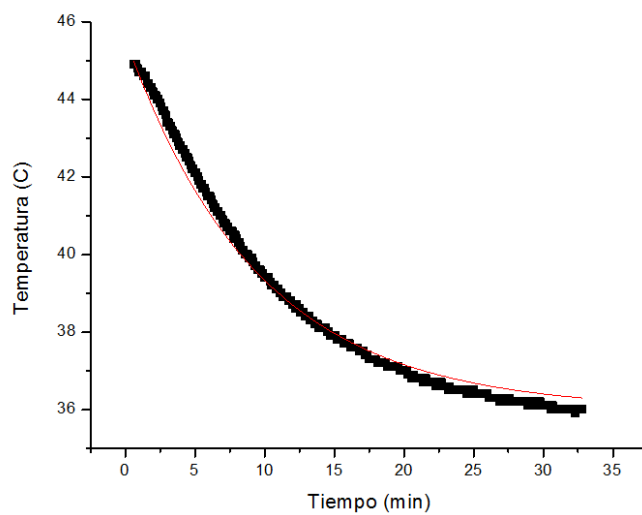


Gráfico 39. Curva de enfriamiento de Bentonita Mg

4) Bentonita Volcangel

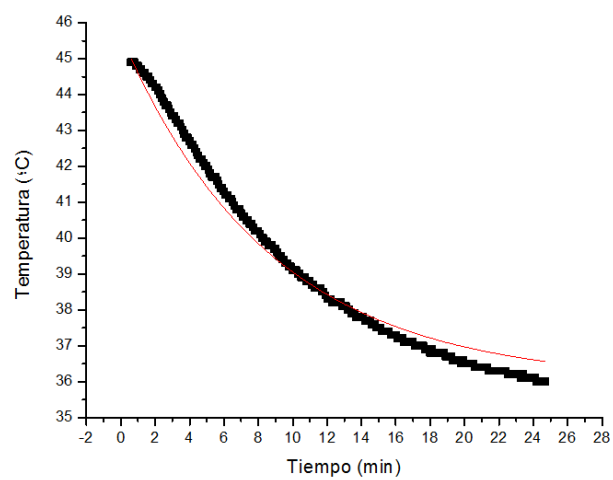


Gráfico 40. Curva de enfriamiento de Bentonita Volcangel

5) Caolín G-40/7M

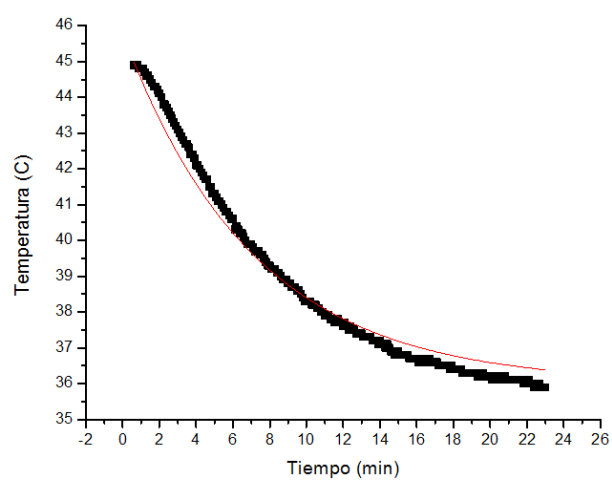


Gráfico 41. Curva de enfriamiento de Caolín G-40/7M

6) Kerolita

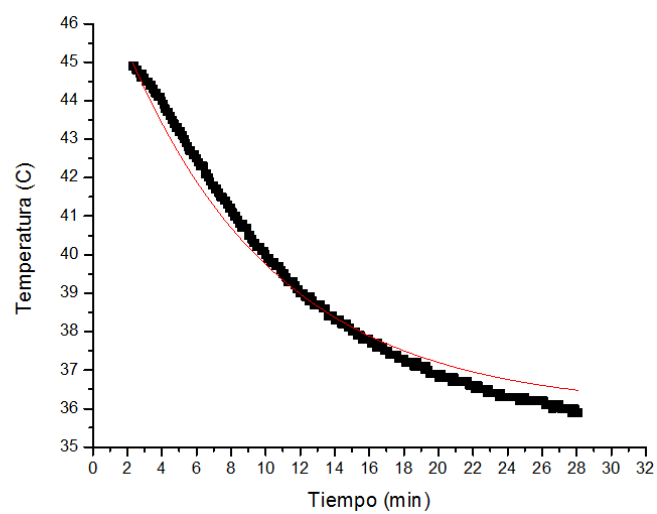


Gráfico 42. Curva de enfriamiento de Kerolita

7) Palygel SMV

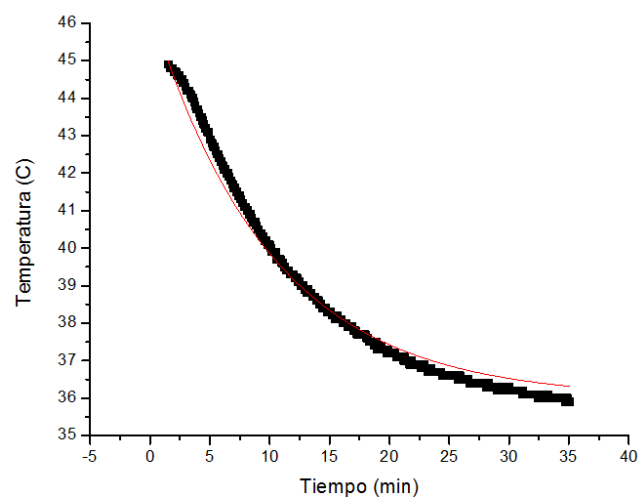


Gráfico 43. Curva de enfriamiento de Palygel SMV

8) SPLF ELITE

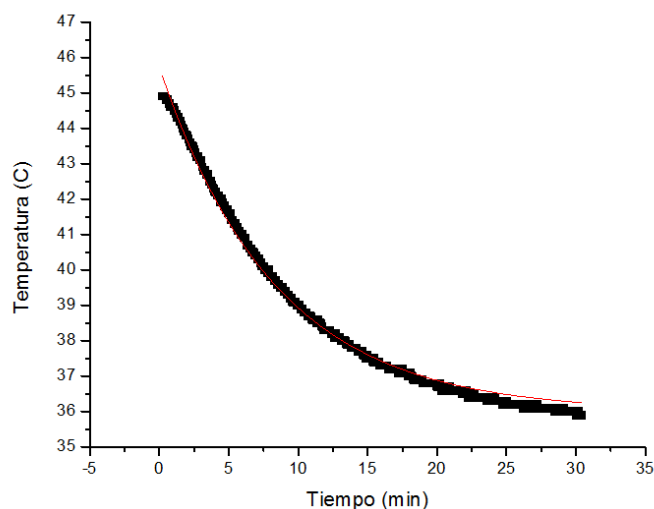


Gráfico 44. Curva de enfriamiento de SPLF ELITE

En la Tabla 27 se reflejan los valores de los tiempos de inercia, de relajación y el coeficiente de correlación de las mezclas preparadas con los productos inorgánicos estudiados y agua destilada.

Producto	Tiempo de inercia (min)	Tiempo de relajación (min)	R ²
ATOX	0,2	9,25	0,984
Bentonita Al	0,3	9,88	0,987
Bentonita Mg	0,6	9,47	0,988
Bentonita Volcangel	0,6	8,69	0,978
Caolin	0,6	7,10	0,980
Kerolita	2,3	8,78	0,980
Palygel	1,5	10,04	0,985
SPLF	0,2	8,33	0,994

Tabla 27. Resultados de los parámetros de enfriamiento de productos inorgánicos

En los Gráficos 45 a 47 se muestran las curvas experimentales (trazo negro) y las obtenidas mediante el programa Origim 8 (trazo rojo) de las mezclas preparadas con los productos orgánicos y agua destilada; y en la Tabla 28 los valores de los tiempos de inercia, de relajación y el coeficiente de correlación de las mismas mezclas.

MATERIALES ORGÁNICOS:

9) Avicel PH -101

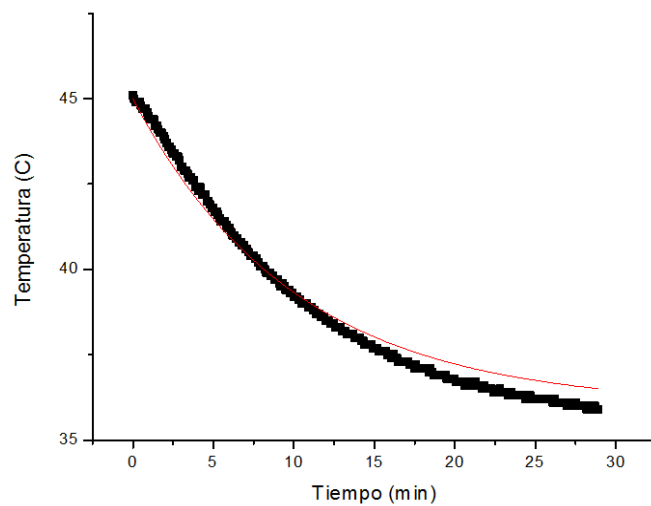


Gráfico 45. Curva de enfriamiento de Avicel PH -101

10) PLANTOBALT

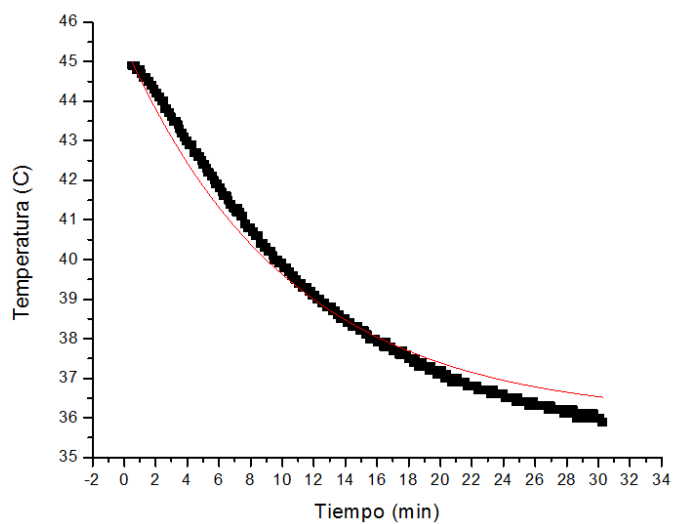


Gráfico 46. Curva de enfriamiento de PLANTOBALT

11) Turba molida

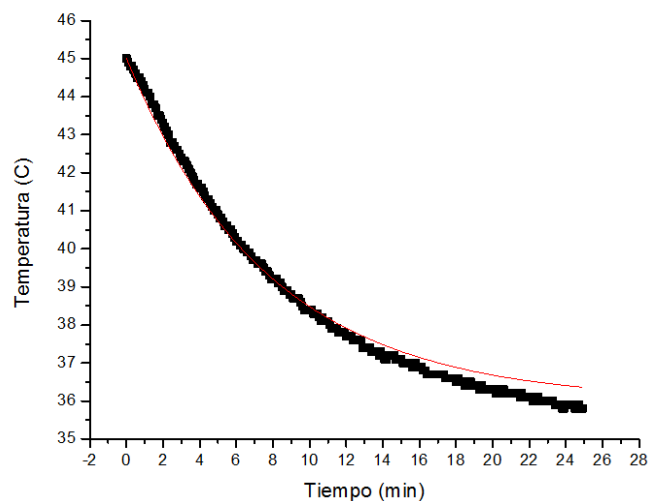


Gráfico 47. Curva de enfriamiento de Turba molida

Producto	Tiempo de inercia (min)	Tiempo de relajación (min)	R ²
Avicel PH 101	0	10,04	0,978
PLANTOBALT	0,5	10,45	0,980
Turba molida	0	7,76	0,986

Tabla 28. Resultados de los parámetros de enfriamiento de productos orgánicos

En el Gráfico 48 y la Tabla 29 se muestran la curva experimental (trazo negro) y la obtenida mediante el programa Origim 8 (trazo rojo) del agua destilada obtenida en idénticas condiciones que las empleadas en las mezclas anteriores y sus valores de los tiempos de inercia, de relajación y el coeficiente de correlación.

AGUA DESTILADA

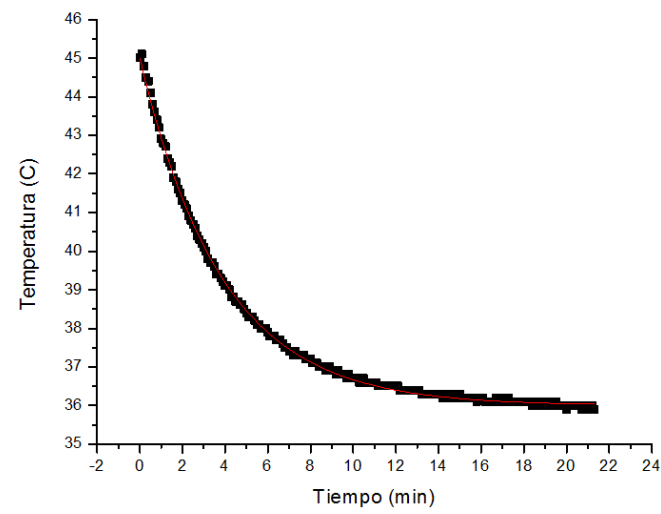


Gráfico 48. Curva de enfriamiento del AGUA DESTILADA

Producto	Tiempo de inercia (min)	Tiempo de relajación (min)	R ²
Agua Destilada	0	3,84	0,999

Tabla 29. Resultados de los parámetros de enfriamiento del agua destilada

VII.H. TEXTURA INSTRUMENTAL

En los Gráficos 49 a 59 siguientes mostramos las curvas de la textura instrumental de peloides extemporáneos preparados con los productos objeto de esta memoria, así como del contenido en agua de los mismos.

MATERIALES INORGÁNICOS:

1) ATOX (62,28 % Agua)

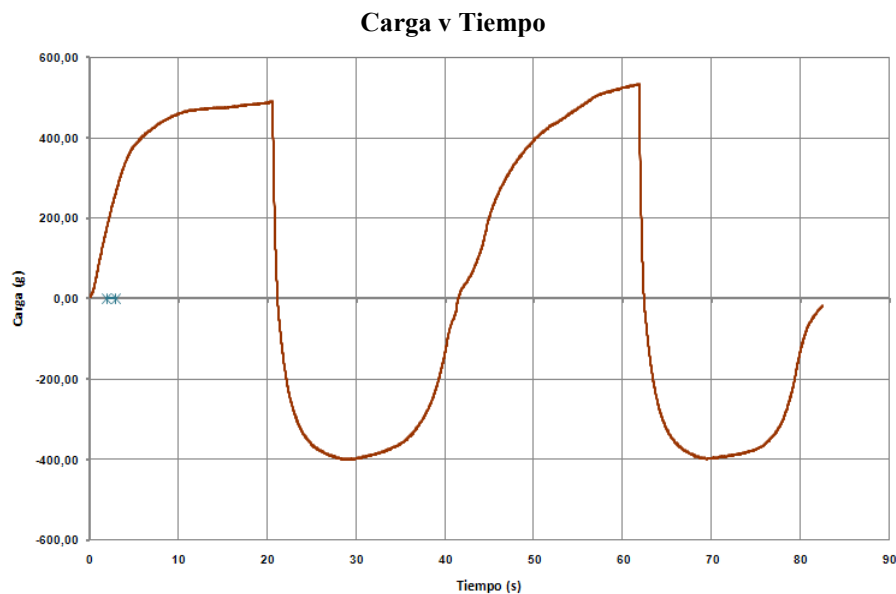


Gráfico 49. Curva de textura instrumental de ATOX

2) Bentonita Al (56,9 % Agua)

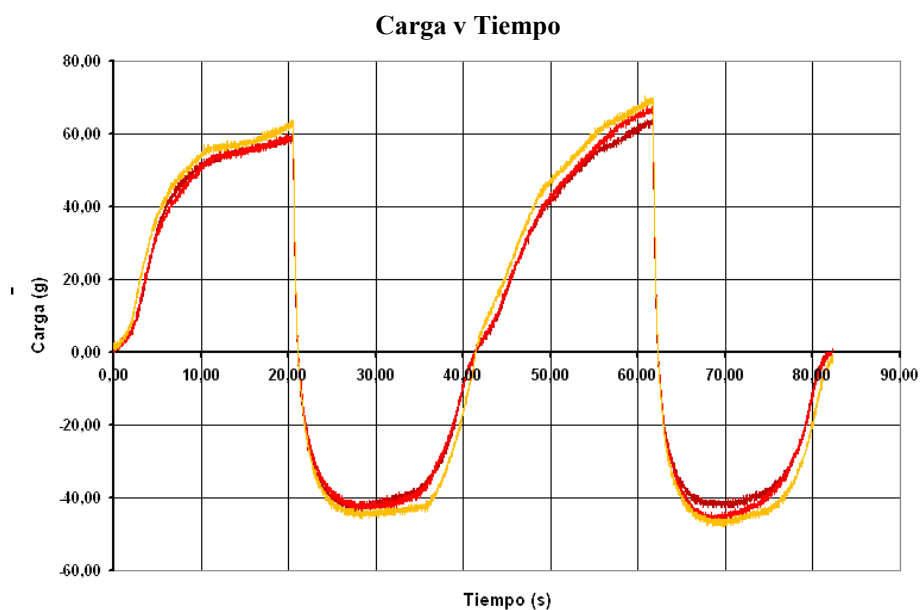


Gráfico 50. Curva de textura instrumental de Bentonita Al

3) Bentonita Mg (66,79 % Agua)

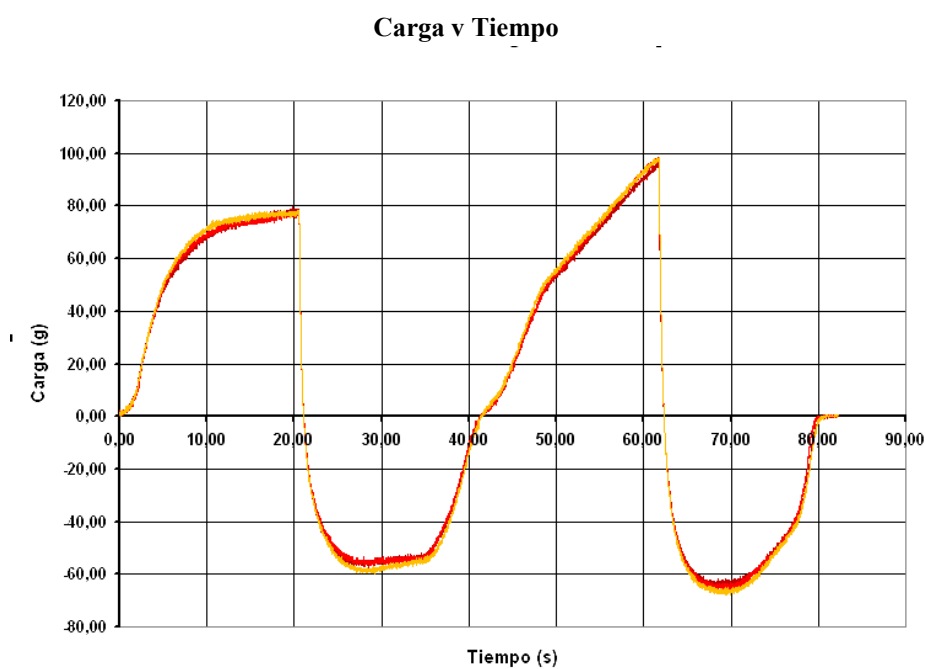


Gráfico 51. Curva de textura instrumental de Bentonita Mg

4) Bentonita Volcangel (61,84% Agua)

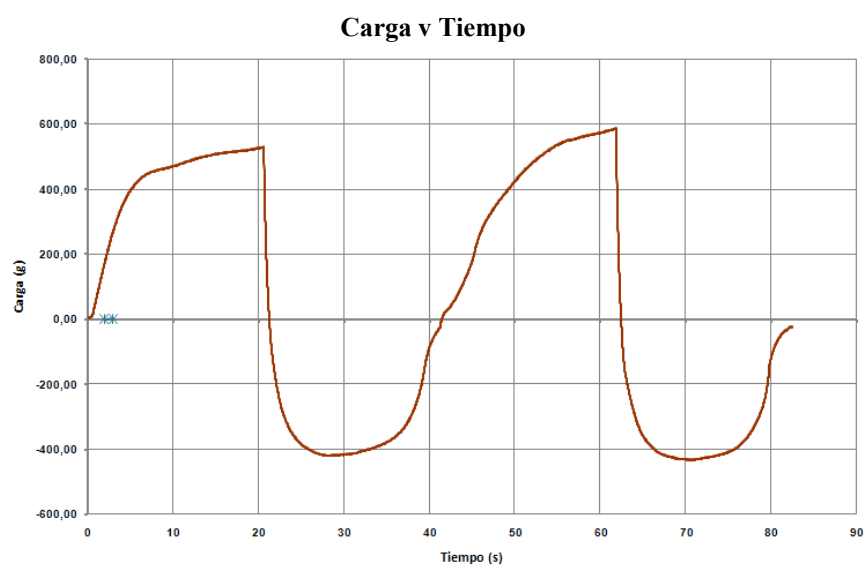


Gráfico 52. Curva de textura instrumental de Bentonita Volcangel

5) Caolín G-40/7M (41,3 % Agua)

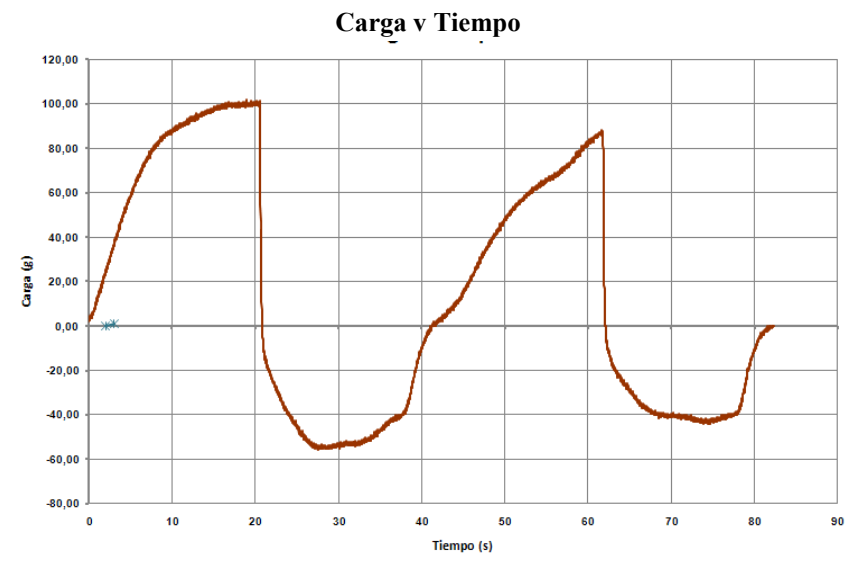


Gráfico 53. Curva de textura instrumental de Caolín G-40/7M

6) Kerolita (56,56 % Agua)

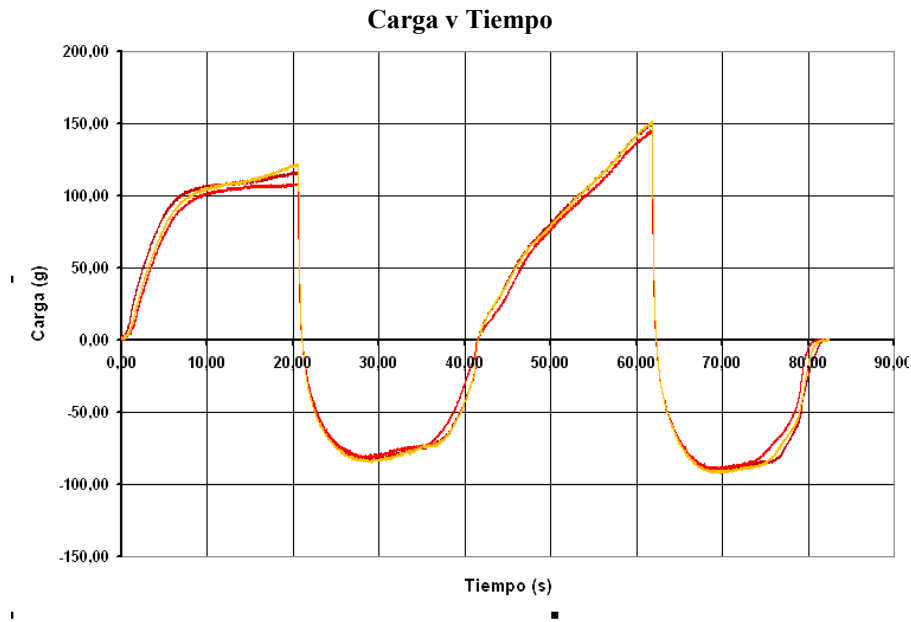


Gráfico 54. Curva de textura instrumental de Kerolita

7) Palygel SMV (64,4 % Agua)

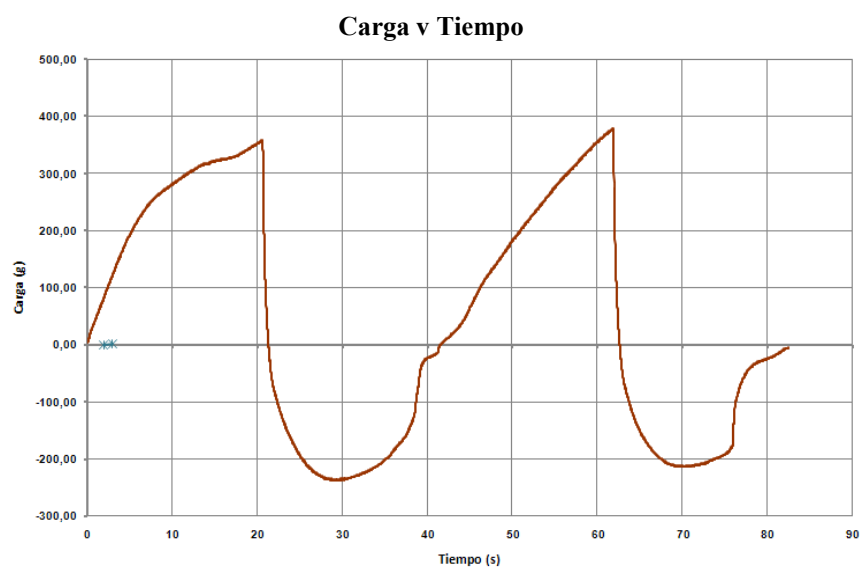


Gráfico 55. Curva de textura instrumental de Palygel SMV

8) SPLF ELITE (68,57 % Agua)

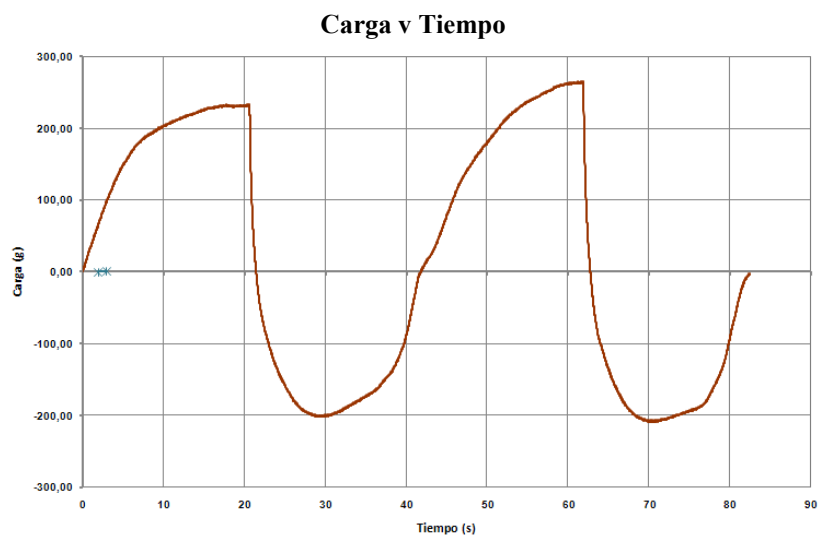


Gráfico 56. Curva de textura instrumental de SPLF ELITE

MATERIALES ORGÁNICOS:

9) Avicel PH -101 (66,86 % Agua)

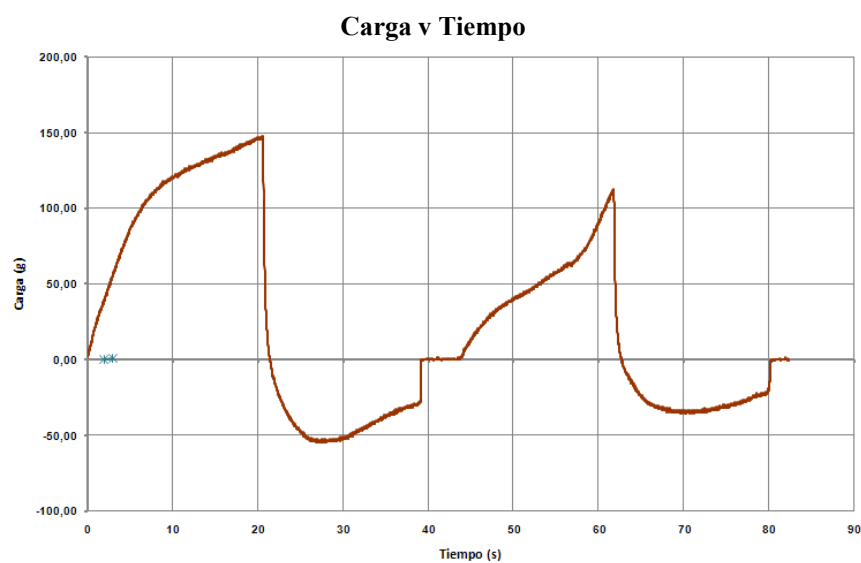


Gráfico 57. Curva de textura instrumental de Avicel PH -101

10) PLANTOBALT (80,93 % Agua)

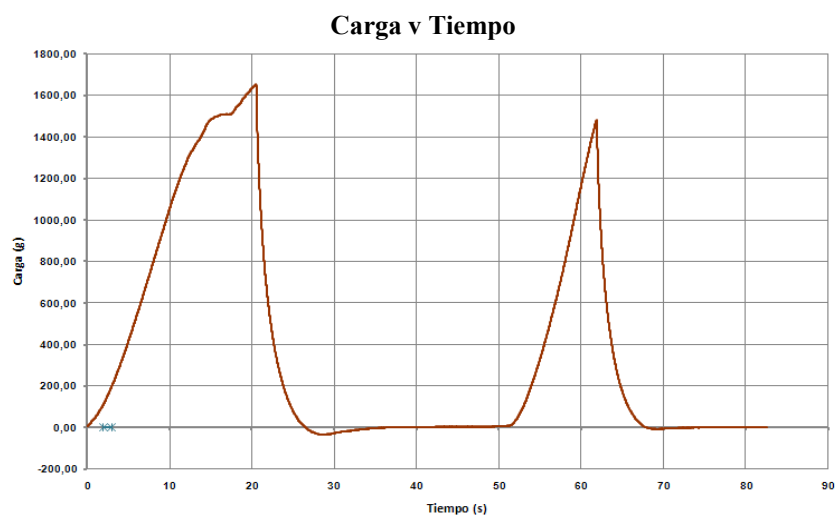


Gráfico 58. Curva de textura instrumental de PLANTOBALT

11) Turba molida (40,41 % Agua)

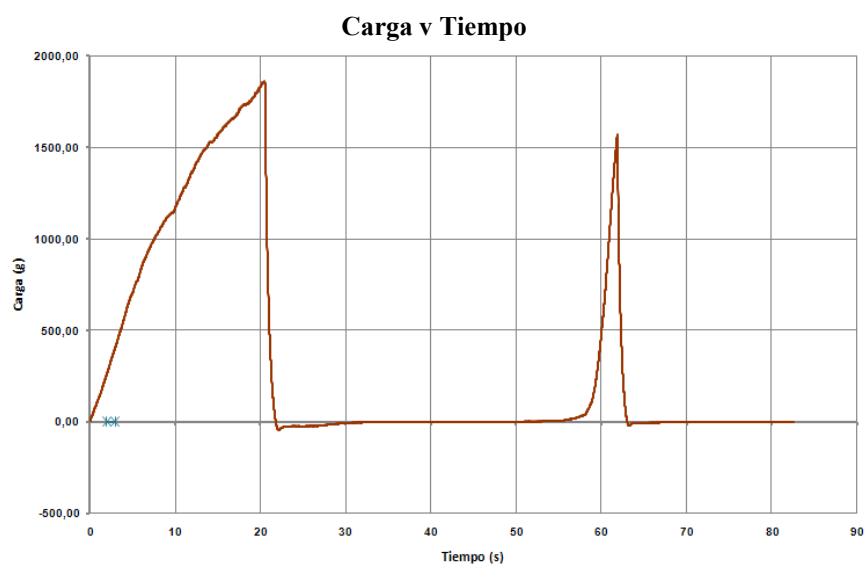


Gráfico 59. Curva de textura instrumental de Turba molida

VII. I. VARIACIÓN DE LA TEXTURA CON EL CONTENIDO EN AGUA

Los resultados correspondientes a estas determinaciones se han dividido en tres grupos; los dos primeros corresponden a los de la variación de la dureza y la adhesividad con el contenido en agua, que siguen un comportamiento, en los productos inorgánicos, que se puede representar mediante ecuaciones exponenciales de base e y un tercer grupo con los de las variaciones de la cohesión y la elasticidad con el contenido en agua, que no se pueden representar mediante una ecuación y que sufren pequeñas variaciones en el rango acuoso de los peloides preparados.

VII.I.1 Variación de la dureza.

En los Gráficos 60 a 70 se muestran las curvas exponenciales de la variación de la dureza de las mezclas de los diferentes productos con agua destilada estudiados en esta memoria, las experimentales (trazo y marcador negro) y las obtenidas mediante el programa Origim 8 (trazo rojo).

MATERIALES INORGÁNICOS

1) ATOX

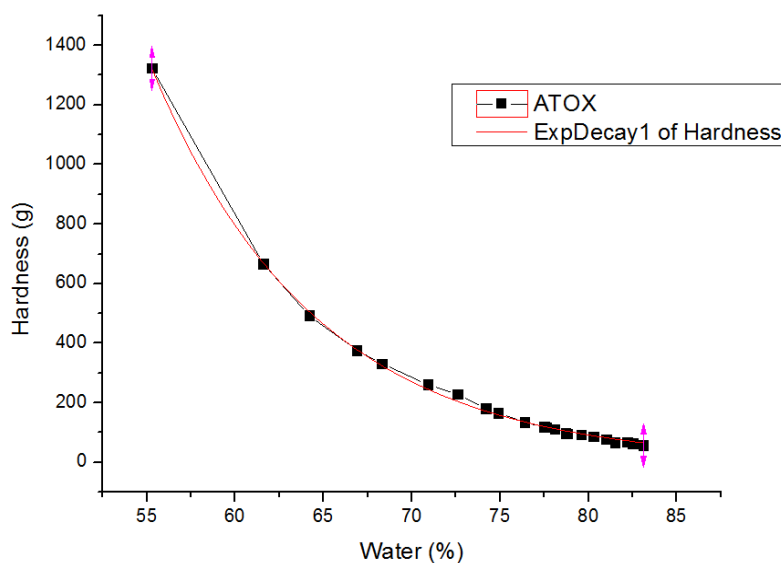


Gráfico 60. Curva de variación dureza con humedad de ATOX

2) Bentonita Al

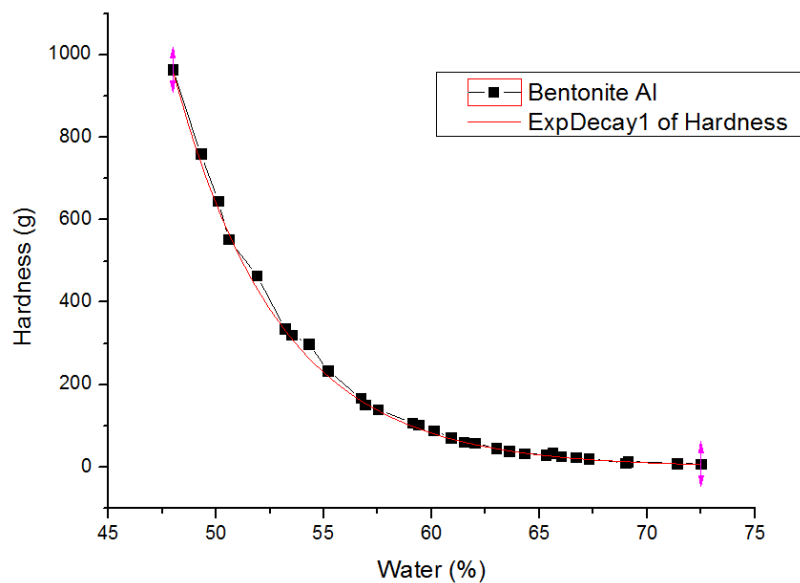


Gráfico 61. Curva de variación dureza con humedad de Bentonita Al

3) Bentonita Mg

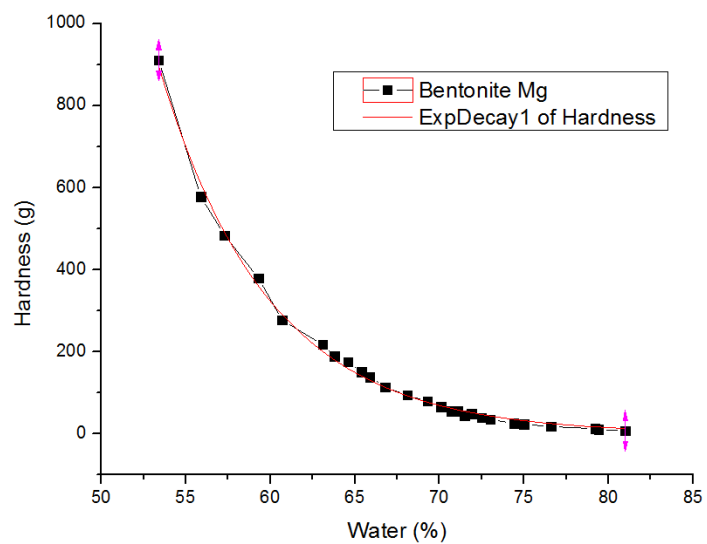


Gráfico 62. Curva de variación dureza con humedad de Bentonita Mg

4) Bentonita Volcangel

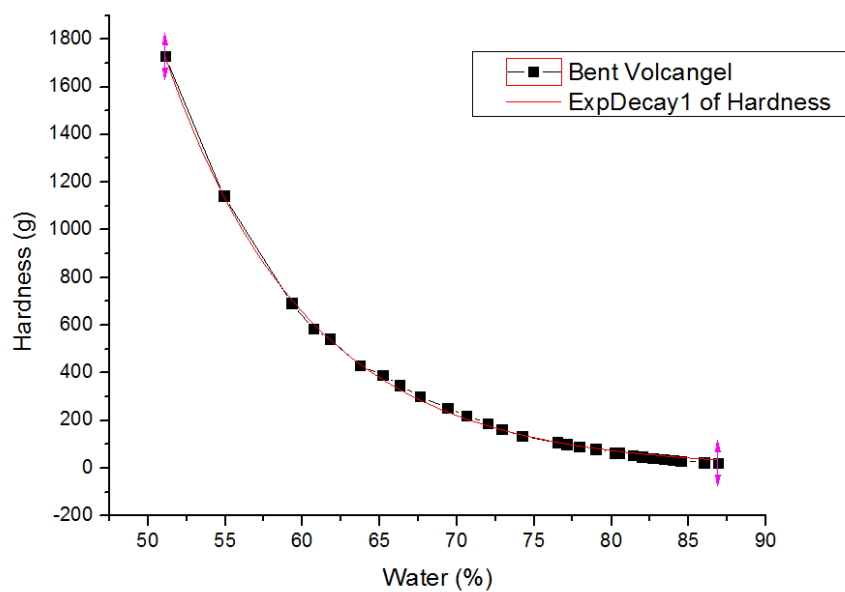


Gráfico 63. Curva de variación dureza con humedad de Bentonita Volcangel

5) Caolín G-40/7M

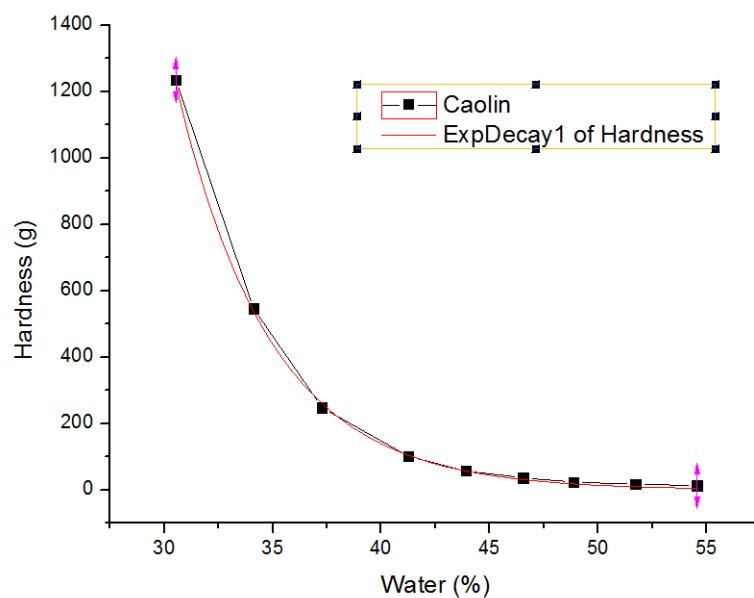


Gráfico 64. Curva de variación dureza con humedad de Caolín G-40/7M

6) Kerolita

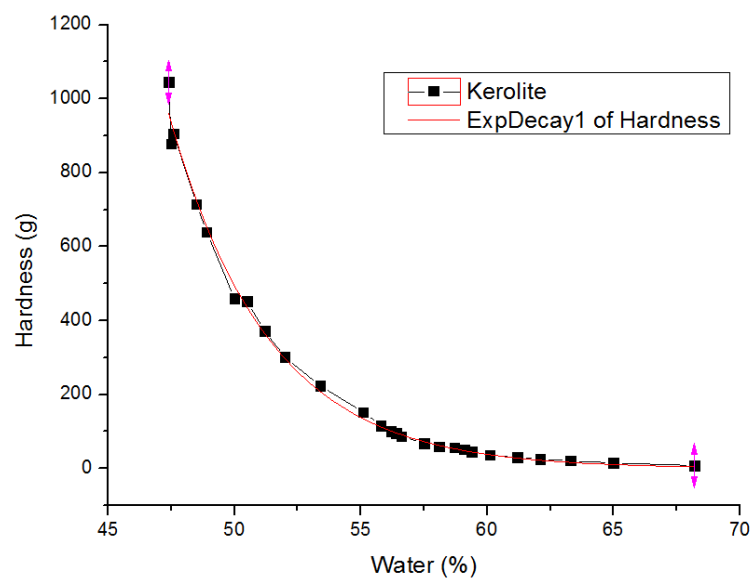


Gráfico 65. Curva de variación dureza con humedad de Kerolita

7) Palygel SMV

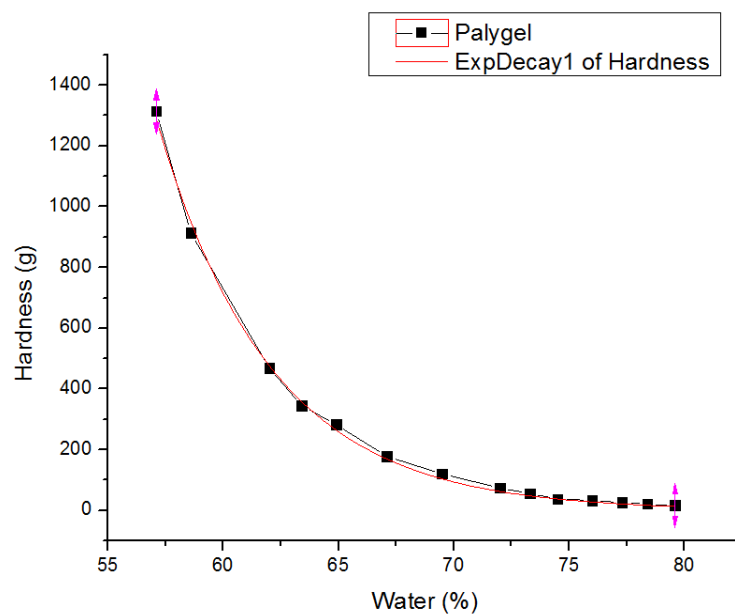


Gráfico 66. Curva de variación dureza con humedad de Palygel SMV

8) SPLF ELITE

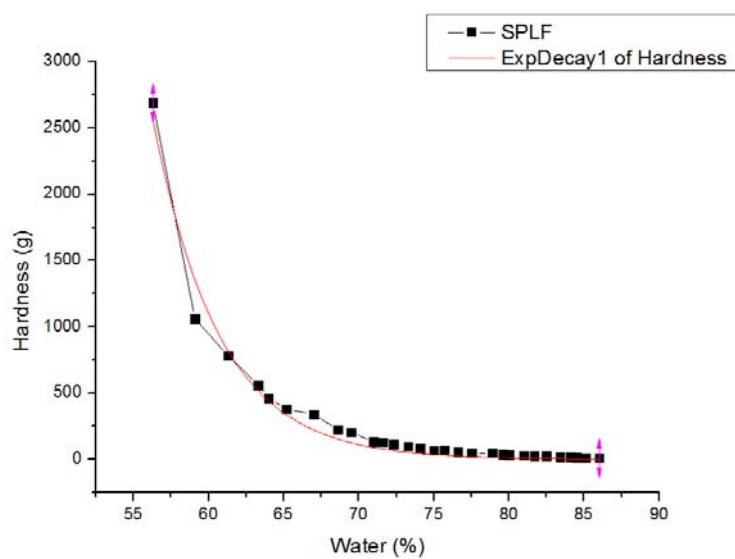


Gráfico 67. Curva de variación dureza con humedad de SPLF ELITE

MATERIALES ORGÁNICOS

9) Avicel PH -101

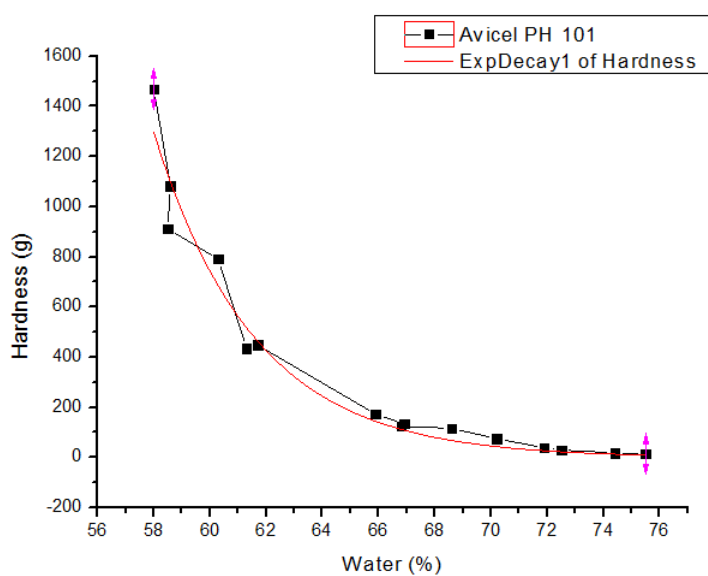


Gráfico 68. Curva de variación dureza con humedad de Avicel PH -101

10) PLANTOBALT

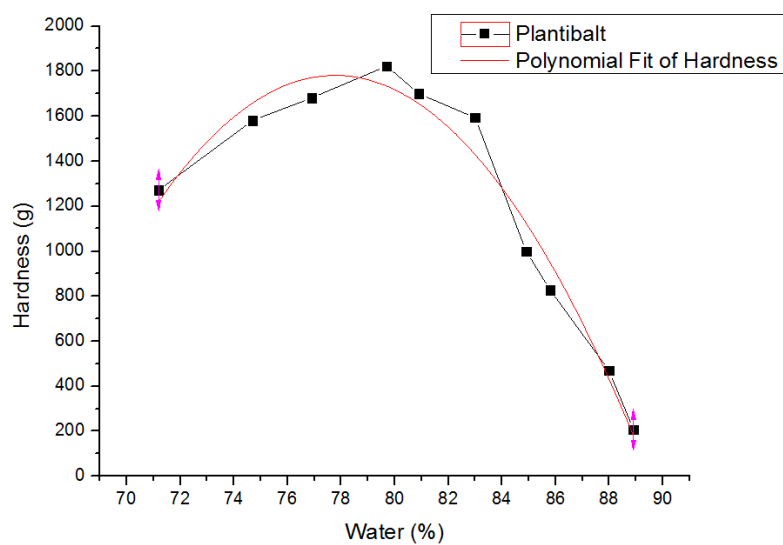


Gráfico 69. Curva de variación dureza con humedad de PLANTOBALT

11) Turba molida

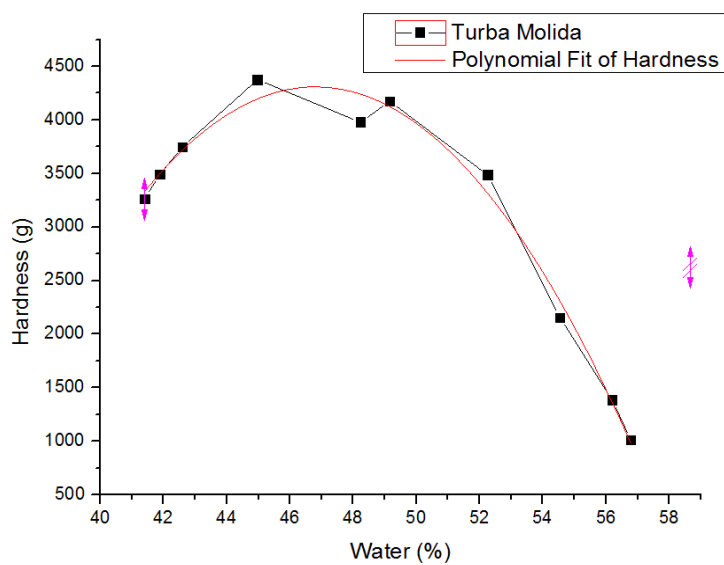


Gráfico 70. Curva de variación dureza con humedad de Turba molida

En el Gráfico71 se muestran todas las curvas experimentales de la variación de la dureza de las mezclas de los diferentes productos inorgánicos con agua destilada estudiados en esta memoria.

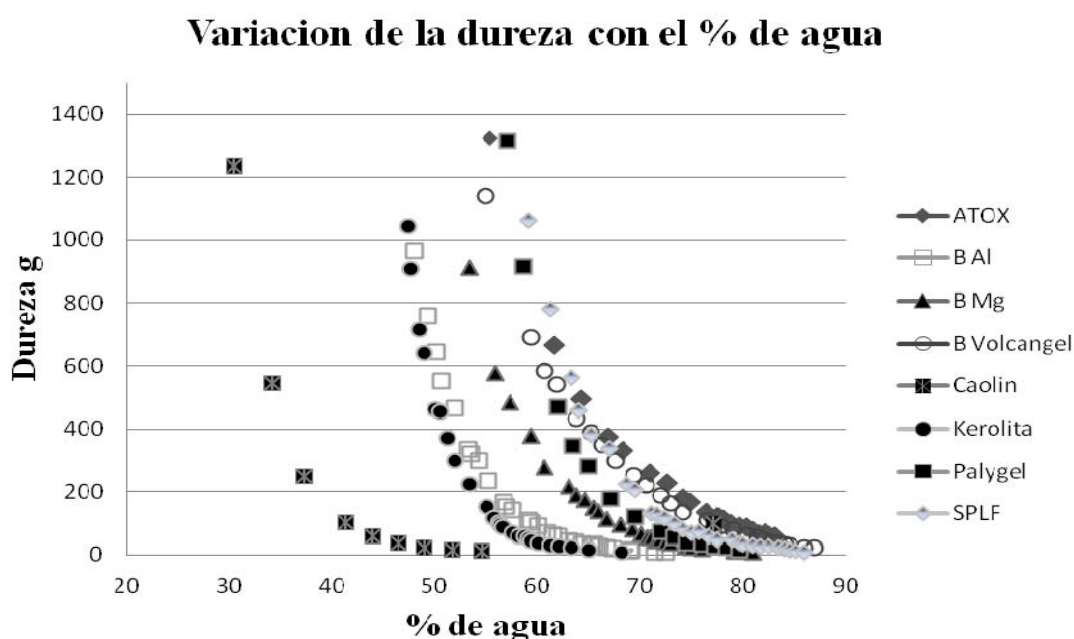


Gráfico 71. Curvas de variación dureza con humedad de productos inorgánicos

En la Tabla 30 se resumen los valores relativos a la dureza, de los parámetros x_0 , A_1 , y t_1 de la ecuación [3] (véase IV.H, pág. 43) proporcionados por el Software Origin 8 a partir de los datos experimentales de los productos estudiados que siguen una curva exponencial decreciente en su variación con el porcentaje de agua, así como el error σ y el coeficiente de correlación R^2 .

Producto	x_0 (%)	A_1 (g)	t_1	σ	R^2
ATOX	55,29	1321,5	9,3	0,07	0,9989
Bentonita Al	47,99	962,7	4,9	0,06	0,9977
Bentonita Mg	53,31	904,7	6,5	0,09	0,9972
Bentonita Volcangel	51,07	1732,4	9,2	0,07	0,9989
Caolin	30,53	1227,0	4,4	0,00	0,9995
Kerolita	47,23	1002,3	3,9	0,09	0,9953
Palygel	57,05	1301,3	4,9	0,10	0,9981
SPLF	56,19	2633,7	4,4	0,18	0,9796
Avicel PH	57,08	1371,3	3,6	0,39	0,9604

Tabla 30. Resultados de los parámetros de las ecuaciones exponenciales referidos a la variación de la dureza con el % de agua

En la Tabla 31 incluimos las ecuaciones que nos proporciona el software Origin 8 para representar los gráficos de los productos que no siguen una curva de decrecimiento exponencial y se expresan mejor mediante una ecuación polinómica de segundo grado. Se incluye el valor del coeficiente de correlación R^2 y el de los valores del porcentaje de agua en el máximo, obtenido igualando a cero la primera derivada y despejándolo de esa ecuación, y el valor máximo de la dureza, sustituyendo el valor del porcentaje de agua en el máximo y resolviendo la nueva ecuación.

Producto	Ecuacion	R^2	Agua %	Dureza g
PLANTOBALT	$-12,95x^2+2015,03x-76538,51=0$	0,961	77,78	1781,73
Turba molida	$-33,44x^2+3130,06x-68943,83=0$	0,983	46,81	4308,97

Tabla 31. Resultados de los parámetros de las ecuaciones polinomiales referidos a la variación de la dureza con el % de agua

VII.I.2 Variación de la adhesividad.

En los Gráficos 72 a 82 se recogen las curvas de de la variación de la adhesividad con el aumento de la concentración de agua en los peloides extemporáneos, las experimentales (trazo y marcador negro) y las obtenidas mediante el programa Origim 8 (trazo rojo).

MATERIALES INORGÁNICOS

1) ATOX

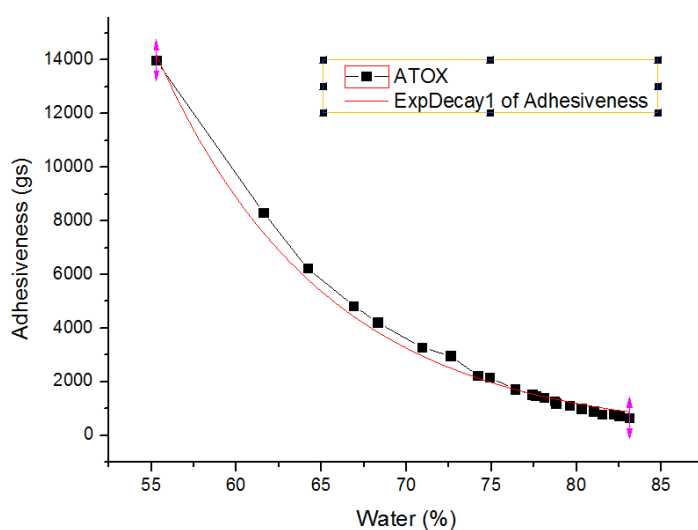


Gráfico 72. Curvas de variación de la adhesividad con humedad de ATOX

2) Bentonita Al

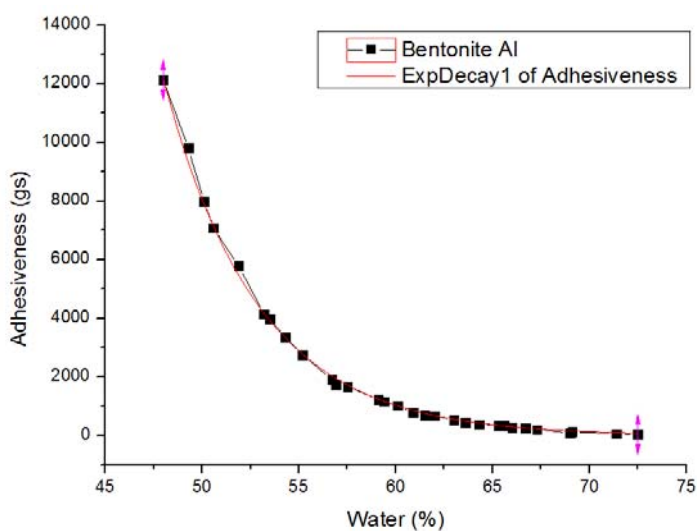


Gráfico 73. Curvas de variación de la adhesividad con humedad de Bentonita Al

3) Bentonita Mg

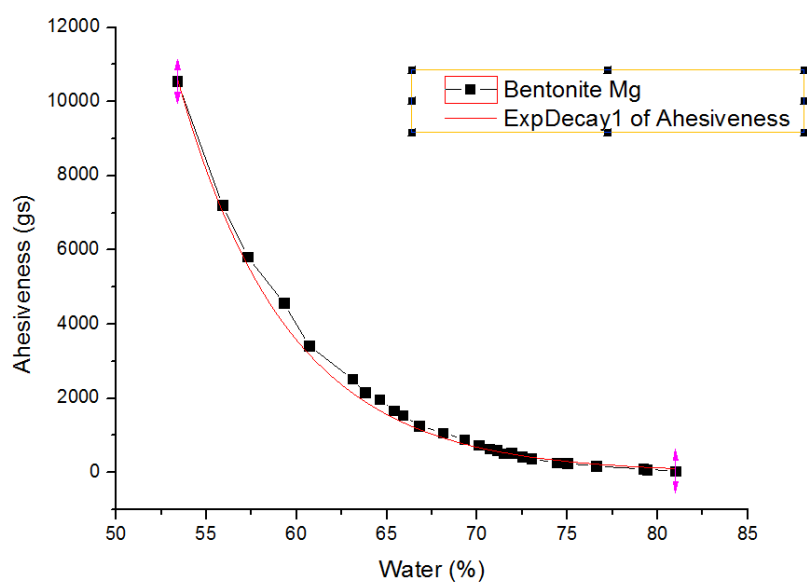


Gráfico 74. Curvas de variación de la adhesividad con humedad de Bentonita Mg

4) Bentonita Volcangel

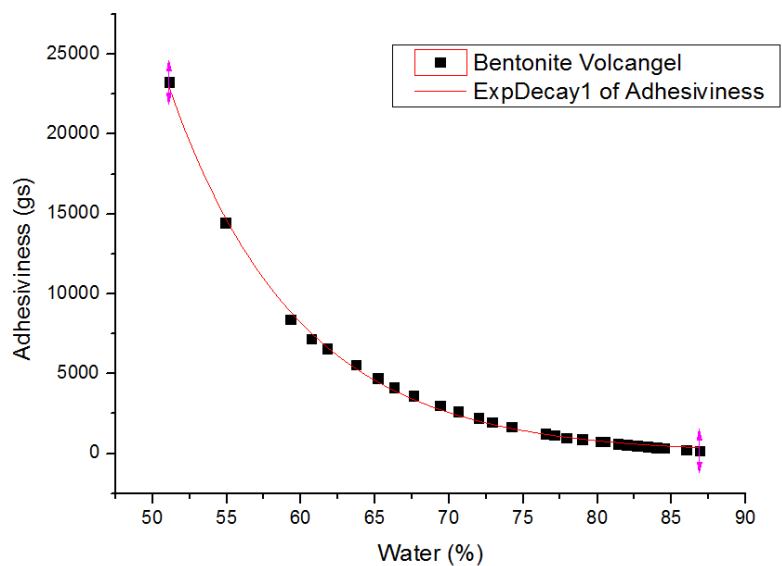


Gráfico 75. Curvas de variación de la adhesividad con humedad de Bentonita Volcangel

5) Caolín G-40/7M

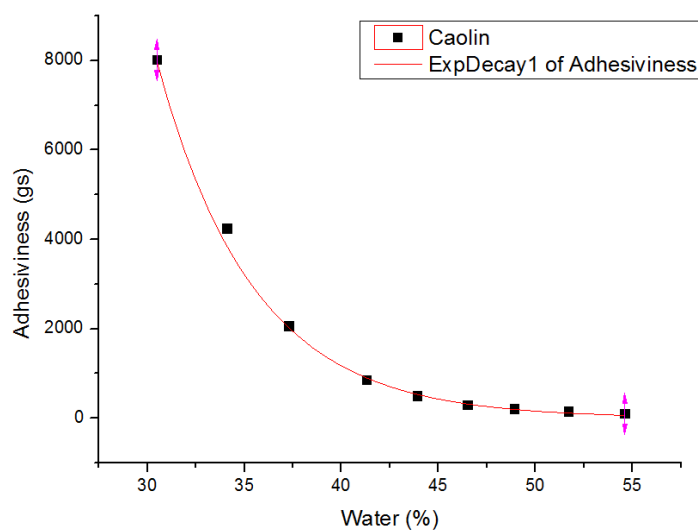


Gráfico 76. Curvas de variación de la adhesividad con humedad de Caolín G-40/7M

6) Kerolita

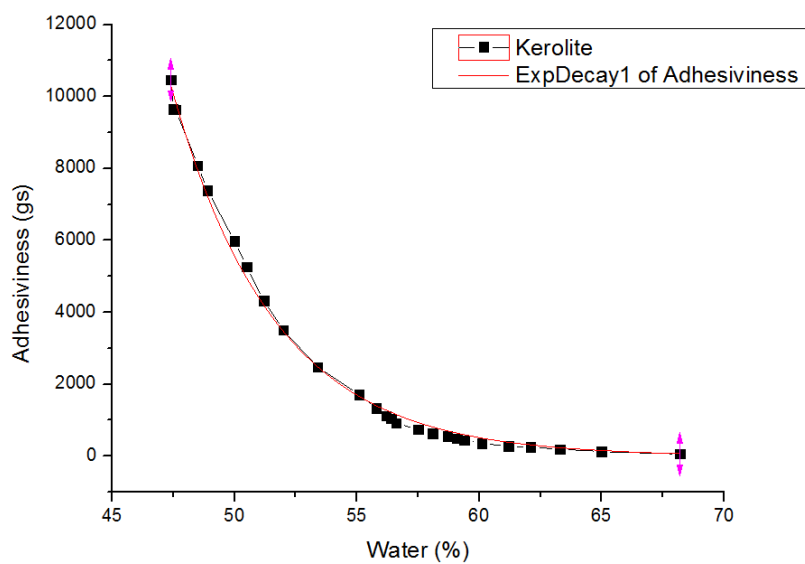


Gráfico 77. Curvas de variación de la adhesividad con humedad de Kerolita

7) Palygel SMV

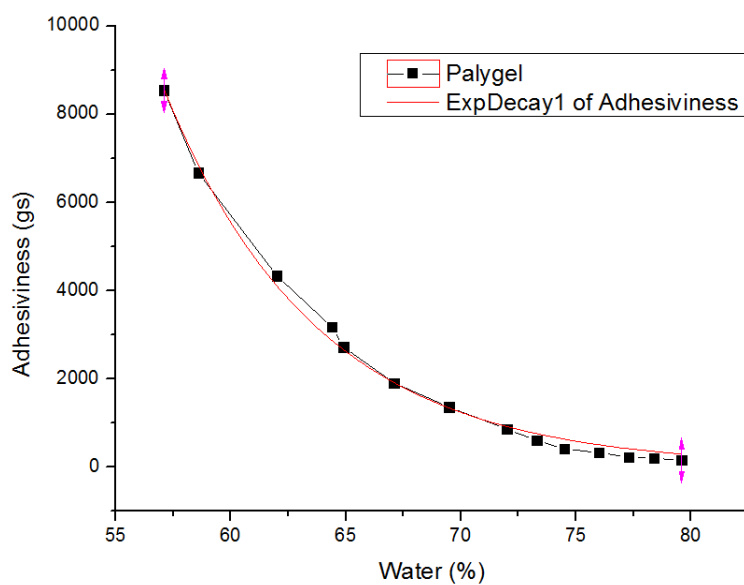


Gráfico 78. Curvas de variación de la adhesividad con humedad de Palygel SMV

8) SPLF ELITE

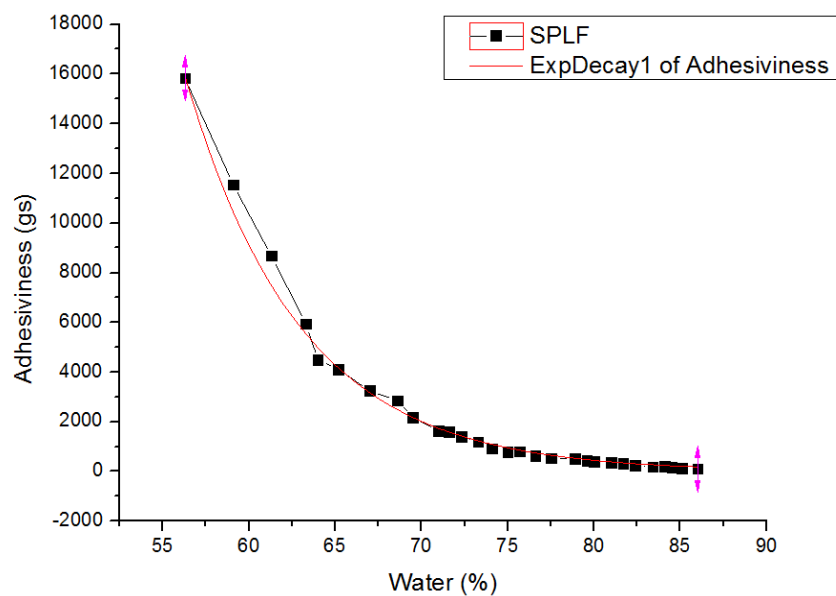


Gráfico 79. Curvas de variación de la adhesividad con humedad de SPLF ELITE

MATERIALES ORGÁNICOS

9) Avicel PH -101

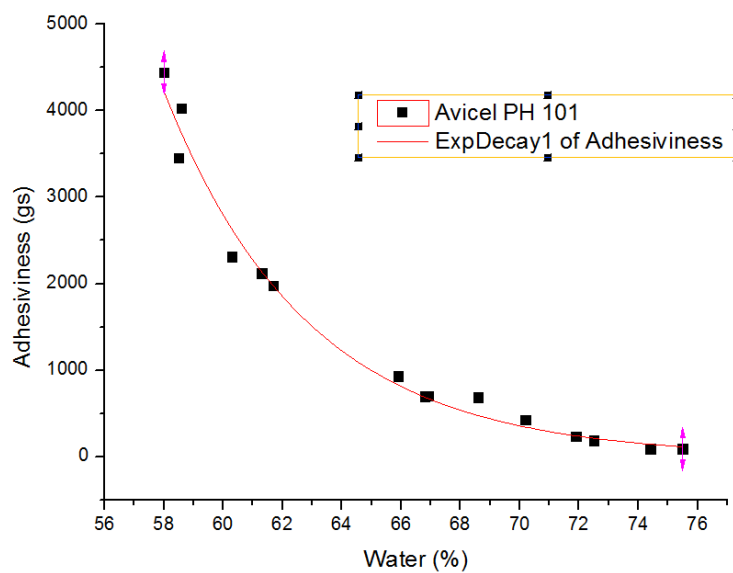


Gráfico 80. Curvas de variación de la adhesividad con humedad de Avicel PH -101

10) PLANTOBALT

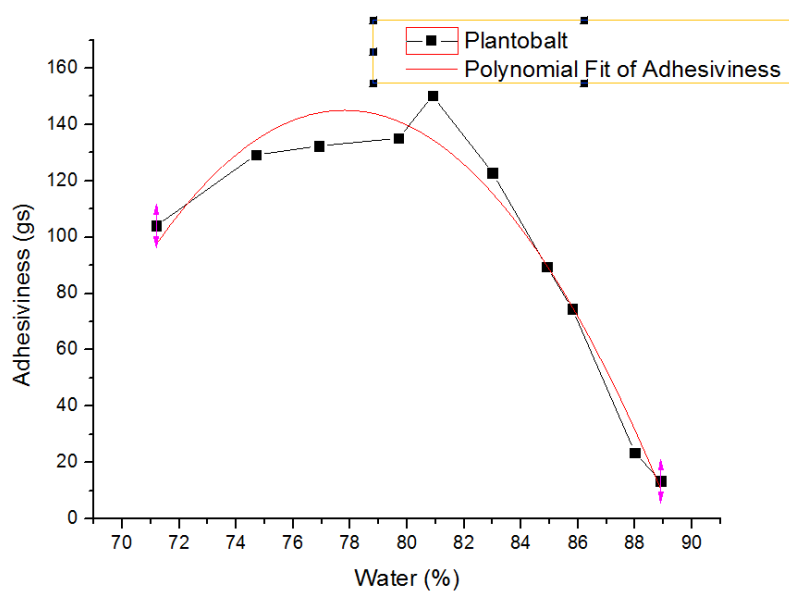


Gráfico 81. Curvas de variación de la adhesividad con humedad de PLANTOBALT

11) Turba molida

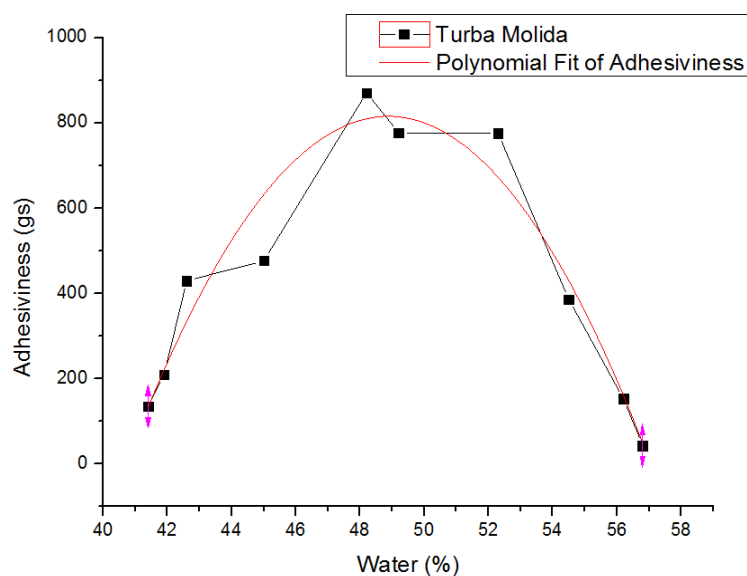


Gráfico 82. Curvas de variación de la adhesividad con humedad de Turba molida

En el Gráfico 83 se muestran todas las curvas experimentales de la variación de la adhesividad de las mezclas de los diferentes productos inorgánicos con agua destilada estudiados en esta memoria.

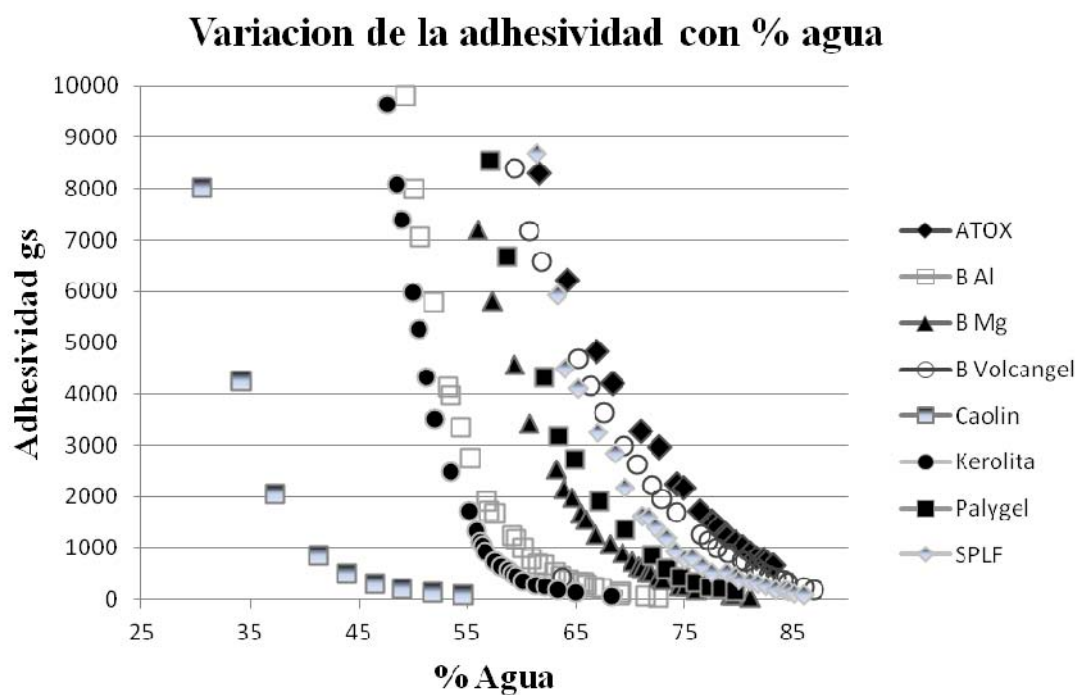


Gráfico 83. Curvas de variación adhesividad con humedad de productos inorgánicos

En la Tabla 32 se resumen los valores relativos a la adhesividad, de los parámetros x_0 , A_1 , y t_1 de la ecuación [3] (véase IV.H, pág. 43) proporcionados por el Software Origin 8 a partir de los datos experimentales de los productos estudiados que siguen una curva exponencial decreciente en su variación con el porcentaje de agua, así como el error σ y el coeficiente de correlación R^2 .

Producto	x_0 (%)	A_1 (gs)	t_1	σ	R^2
ATOX	55,30	14205,8	9,9	0,21	0,9912
Bentonita Al	48,00	12169,0	4,9	0,05	0,9982
Bentonita Mg	53,40	10623,8	6,1	0,12	0,9938
Bentonita Volcangel	51,00	23209,7	8,6	0,08	0,9983
Caolin	30,50	7980,1	4,9	0,18	0,9962
Kerolita	47,38	10389,3	4,2	0,08	0,9967
Palygel	57,00	8646,4	6,7	0,18	0,9952
SPLF	56,30	15920,8	6,6	0,16	0,9908
Avicel PH	57,8	4355,7	4,8	0,29	0,9837

Tabla 32. Resultados de los parámetros de las ecuaciones exponenciales referidos a la variación de la adhesividad con el % de agua

En la Tabla 33 incluimos las ecuaciones que nos proporciona el software Origin 8 para representar los gráficos de los productos que no siguen una curva de decrecimiento exponencial y se expresan mejor mediante una ecuación polinómica de segundo grado. Se incluye el valor de R^2 y el de los valores del porcentaje de agua en el máximo, obtenido igualando a cero la primera derivada y despejándolo de esa ecuación, y el valor máximo de la adhesividad, sustituyendo el valor del porcentaje de agua en el máximo y resolviendo la nueva ecuación.

Producto	Ecuacion	R^2	Agua %	Dureza g
PLANTOBALT	$-1,09x^2+169,95x-6466,03=0$	0,960	77,80	145,07
Turba molida	$-12,21x^2+1193,94-28364,17=0$	0,917	48,88	815,35

Tabla 33. Resultados de los parámetros de las ecuaciones polinomiales referidos a la variación de la adhesividad con el % de agua

En la Tabla 34 resumimos los valores de los parámetros x_r , **Humedad de referencia**, x_{sH} , **Humedad de semitransición para la dureza**, A_r , **Adhesividad de referencia** y x_{sA} , **Humedad de semitransición para la adhesividad**, obtenidos fijando una **Dureza de referencia**, $H_r = 700$ g.

Producto	Dureza		Adhesividad	
	x_r (%)	x_{sH} (%)	A_r gs	x_{sA} (%)
ATOX	61,2	6,43	7872,1	6,91
Bentonita Al	49,5	3,38	8853,4	3,37
Bentonita Mg	55,0	4,49	8192,5	4,20
Bentonita Volcangel	59,4	6,36	8764,3	5,97
Caolin	33,0	3,02	4838,8	3,42
Kerolita	48,6	2,72	7701,6	2,92
Palygel	60,1	3,42	5428,4	4,62
SPLF	62,0	3,03	6752,8	4,59
Avicel PH	60,2	2,50	2673,1	3,36

Tabla 34. Valores de x_r , x_{sH} , A_r , y x_{sA} para una Dureza de referencia $H_r = 700$ g.

VII.I.3 Variación de la cohesión y elasticidad.

En la Tabla 35 se recogen los valores de la cohesión y la elasticidad máximas que se alcanzan en los peloides extemporáneos preparados con todos los materiales estudiados en esta memoria, así como el porcentaje de agua necesario para conseguirlas y el valor medio de ambos parámetros en el rango de las humedades utilizadas.

Producto	Cohesion			Elasticidad		
	Max	%	Media	Max	%	Media
ATOX	0,99	80,3	0,94	19,75	70,9	19,40
B Al	1,00	65,3	0,96	19,99	65,3	19,05
B Mg	0,97	70,7	0,92	19,84	60,7	18,88
B Volcangel	0,99	72,9	0,91	19,79	63,7	19,02
Caolín	0,89	51,7	0,71	19,03	46,5	17,62
Kerolita	0,94	57,5	0,88	19,82	48,9	19,01
Palygel	0,95	72,0	0,81	19,40	64,4	18,17
SPLF	1,00	84,5	0,93	19,40	68,6	18,07
Avicel	0,61	71,8	0,42	19,00	71,9	16,17
PLANTOBELT	0,42	80,9	0,38	12,80	84,88	11,75
Turba molida	0,41	41,4	0,26	14,03	56,78	10,45

Tabla 35. Valores de la Cohesion y Elasticidad de todos los materiales

CAPÍTULO VIII. DISCUSIÓN

Este capítulo lo estructuramos en dos partes bien definidas, la primera dedicada a los productos tal como los ofrece el proveedor y la segunda a los productos transformados en peloides, por mezcla de los mismos con agua destilada. Así preparados, podremos compararlos entre si y también con seis peloides españoles, concretamente los madurados en aguas mineromedicinales de los balnearios de Archena, Arnedillo, Caldas de Bohí y El Raposo, y otros dos con aguas marinas, los de Lo Pagán y Thalassia, así como con dos extranjeros: uno, el producto preparado en Dax por el Laboratorio municipal denominado Terdax® y otro el peloide natural argentino de la laguna del Chanco de las termas de Copahue en los Andes.

Los resultados del *análisis mineralógico* obtenido por los CAI-G y CAI Q coinciden en señalar que la esmectita es la arcilla común y predominante en las muestras de ATOX, Bentonita Al, Bentonita Mg y Bentonita Volcangel, coincidiendo con los datos de los respectivos proveedores.

En los otros cuatro productos estudiados las arcillas predominantes varían en cada caso siendo la caolinita la predominante en el caolín, la estevensita en la Kerolita, la paligorskita en el Palygel y la sepiolita en el SPLF.

De acuerdo con la información incluida en la Tabla 6 (pág. 82) los minerales principales que se encuentran en los productos estudiados son la esmectita, la caolinita, la kerolita, la paligorskita y la sepiolita. Utilizando la información de otros autores²²⁵⁻²²⁶ y de los proveedores sabemos que en el caso de la esmectita presente en la bentonita Mg se trata realmente de una saponita, con lo que los minerales presentes en los ocho productos quedan reducidos a seis cuya clasificación como silicatos, recogemos en la Tabla 36, elaborada a partir de las obras de Strunz, Dana y Nickel-Strunz, recopiladas por Ralph & Chau²²⁷.

Mineral	Strunz 8ª edición	Dana 7ª	Nickel-Strunz 10ª
Montmorillonita	8/H-18-20	71.03.01a.02	09.EC.40
Saponita	8/H-20-20	71.03.01b.02	09.EC.45
Caolinita	8/H-25-10	71.01.01.02	09.ED.05
Estevensita	8/H-20-40	71.03.01b 06	09.EC.45
Palygorskita	8/H-33-20	74.03.01a.01	09.EE.20
Sepiolita	8/H-33-40	74.03.01b.01	09.EE.25

Tabla 36. Clasificaciones de los silicatos

En donde según Strunz, las siguientes claves corresponden a:

- 8/H-18-20. Filosilicatos. Grupo de Esmectita montmorillonita. Montmorillonita.

- 8/H-20-20. Filosilicatos. Serie de Hectorita-Zincsilita. Saponita.
- 8/H-25-10. Filosilicatos. Grupo de la Caolinita. Caolinita.
- 8/H-20-40. Filosilicatos. Serie de Hectorita-Zincsilita. Estevensita.
- 8/H-33-20. Filosilicatos. Serie Taperssuatsiaite. Palygorskita.
- 8/H-33-40. Filosilicatos. Serie Taperssuatsiaite. Sepiolita.

Según Dana:

- 71.03.01a.02. Filosilicatos con Capas de anillos de 6 miembros con láminas 2:1. Grupo de la esmectita (esmectitas dioctaédricas). Montmorillonita.
- 71.03.01b.02. Filosilicatos con Capas de anillos de 6 miembros con láminas 2.1. Grupo de la esmectita (esmectitas trioctaédricas). Saponita.
- 71.01.01. 02. Filosilicatos con Capas de anillos de 6 miembros con láminas 1:1. Grupo de la caolinita. Caolinita.
- 71.03.01b.06. Filosilicatos con Capas de anillos de 6 miembros con láminas 2.1. Grupo de la esmectita (esmectitas trioctaédricas). Estevensita.
- 74.03.01a.01. Filosilicatos de láminas moduladas. Con bandas unidas. Subgrupo Paligorskita. Paligorskita.
- 74.03.01b. Filosilicatos de láminas moduladas. Con bandas unidas. Subgrupo de la sepiolita. Sepiolita.

Según Nickel-Strunz:

- 09.EC.40. Silicatos. Filosilicatos. Con láminas de mica, compuestas por redes tetraédricas y octaédricas. Montmorillonita.
- 09.EC.45. Silicatos. Filosilicatos. Con láminas de mica, compuestas por redes tetraédricas y octaédricas. Saponita.
- 09.ED.05. Silicatos. Filosilicatos. Con láminas de caolinita compuestas de redes tetraédricas y octaédricas. Caolinita.
- 09.EC.45. Silicatos (Germanatos). Filosilicatos. Con láminas de mica, compuestas por redes tetraédricas y octaédricas. Estevensita.
- 09.EE.20. Silicatos. Filosilicatos. Redes tetraédricas de anillos de 6 miembros, conectados por redes octaédricas o bandas octaédricas. Paligorskita.

- 09.EE.25. Silicatos. Filosilicatos. Redes tetraédricas de anillos de 6 miembros, conectados por redes octaédricas o bandas octaédricas. Sepiolita.

Teniendo en cuenta que todos los productos objeto de esta memoria están clasificados como filosilicatos, recurrimos a los textos de Carretero & Pozo²²⁸ y Millot²²⁹ para conocer este tipo de estructuras, y para entender mejor su clasificación y propiedades.

La unidad estructural básica de los filosilicatos son tetraedros de silicio y oxígeno de fórmula $(\text{SiO})_4^{4-}$ en los que el átomo de silicio ocupa una posición equidistante de los oxígenos. Dichos tetraedros se unen a sus vecinos mediante enlaces covalentes, compartiendo los oxígenos de tres vértices, lo que origina un modelo de red hexagonal, con capas de fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, las llamadas capas tetraédricas.

Tres de los oxígenos del tetraedro forman un plano de átomos a lo largo de las bases de los tetraedros, son los oxígenos basales, sólo se unen a otros oxígenos y el cuarto oxígeno ocupa el vértice perpendicular al plano, son los oxígenos apicales Figura 3.

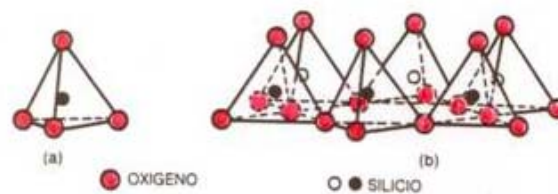


Figura 3. Estructura de las capas tetraédricas

Las capas tetraédricas constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos, en ellas los tetraedros se distribuyen formando hexágonos Figura 4.

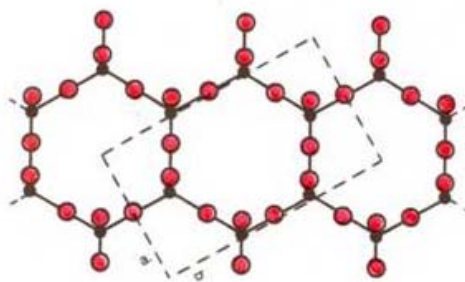


Figura 4. Unidad fundamental de los filosilicatos

Los oxígenos del cuarto vértice del tetraedro, los oxígenos apicales, están colocados perpendicularmente a la capa tetraédrica y compartiendo diversos cationes dan lugar a un poliedro octaédrico adyacente, con grupos OH^- que se unen compartiendo las aristas, formando la capa octaédrica.

En la unidad octaédrica un átomo de aluminio, hierro o magnesio equidista de seis oxígenos u oxidrilos²²⁸ Figura 5.

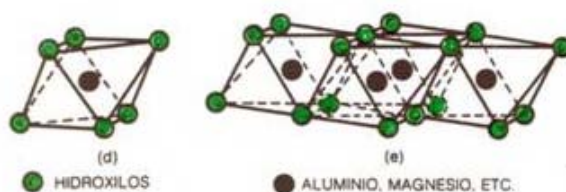


Figura 5. Unidad octaédrica

El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos apicales, y por grupos $(OH)^-$ de la capa octaédrica, de forma que, en este plano, quede un $(OH)^-$ en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales.

Las capas octaédricas están formadas por cationes, normalmente Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} y Fe^{3+} rodeados de 6 oxígenos o grupos hidroxilo, coordinados octaédricamente. Compartiendo sus aristas, los octaedros se unen lateralmente generando una estructura laminar bidimensional.

El resto de los $(OH)^-$ son reemplazados por los oxígenos de los tetraedros, una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica.

A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina lámina. La unión de una capa tetraédrica (T) con una octaédrica (O) da lugar a una lámina T-O, denominada también 1:1, en las que el plano de aniones no compartido de la capa octaédrica está formado enteramente por grupos OH^- Figura 6.

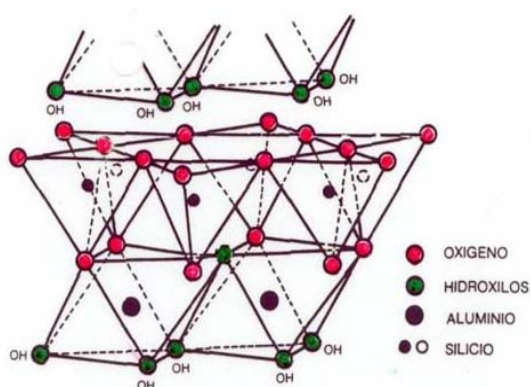


Figura 6. Estructura en lámina 1:1

La unión de dos capas tetraédricas (T) con una octaédrica (O) da lugar a una lámina T-O-T llamada también 2:1. En estas láminas los oxígenos apicales de las capas

tetraédricas se disponen en sentidos opuestos, compartiendo la capa octaédrica intercalada entre ambos²²⁸ Figura 7.

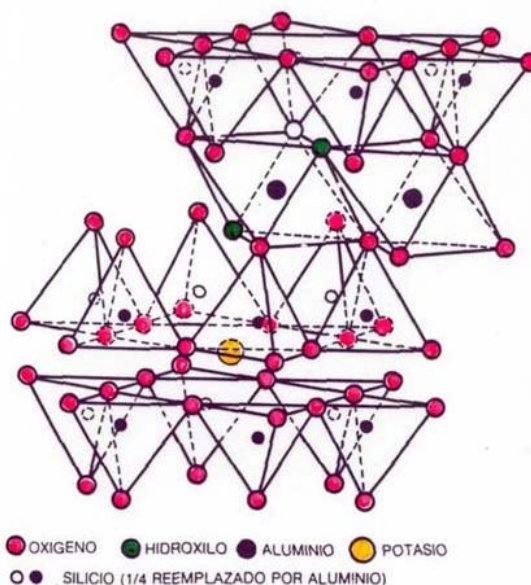


Figura 7. Estructura en lámina 2:1

La unidad estructural más pequeña contiene tres octaedros, si disponen de un catión en su centro se dice que están “ocupados” y se denomina capa trioctaédrica, si solo son dos octaedros los ocupados y el tercero vacante, se denomina dioctaédrica. La capa dioctaédrica más frecuente contiene Al^{3+} como catión octaédrico y la trioctaédrica Mg^{2+} .

La región situada entre dos láminas sucesivas se denomina interlámina. La distancia entre dos láminas en condiciones anhidras se denomina espacio basal, parámetro utilizado para identificación de los minerales por difracción de rayos X.

La repetición bidimensional de las unidades tetraédricas y octaédricas y el apilamiento de estas láminas según varias combinaciones originan la forma de escamas de gran parte de los minerales de la arcilla.

La presencia de sustituciones iónicas, en las capas tetraédricas y octaédricas es responsable de una carga eléctrica, también llamada carga fórmula.

Como resumen, en la estructura de los filosilicatos se pueden diferenciar, en un orden creciente de complejidad, planos (planes), capas (sheets) y láminas o estratos (layers). Los planos incluyen átomos o iones que se agrupan en capas (Tetraédricas (T) y octaédricas (O)); y estas a su vez en láminas (T-O) y (T-O-T)²²⁸.

En la clasificación de los filosilicatos hay que tener en cuenta: la disposición y composición de las capas tetraédricas y octaédricas, la carga por fórmula unidad y el tipo de interlámina.

Podemos resumir estas clasificaciones en la tabla 37 adaptada de Carretero & Pozo²²⁸.

Tipo de Lámina	Interlámina	Carga laminar	Grupo	Capas	Mineral
1:1	Ninguna	x: ~ 0	Caolín	Dioctaédrica	Caolinita
2:1	Cationes hidratados de intercambio	x: 0,2-0,6	Esmectitas	Dioctaédrica	Montmorillonita
				Trioctaédrica	Saponita
		x: variable	Sepiolita Paligorskita	Trioctaédrica	Estevensita
				Di trioctaédrica	Sepiolita
					Palygorskita

x= Carga neta por formula ($\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)

Tabla 37. Clasificaciones de los filosilicatos

En las Tablas 38 a 42 se recogen los datos de la *composición química*, átomos que los componen, su composición centesimal en átomos y en óxidos, así como, algunas de sus propiedades físicas²²⁷.

Mineral	Peso Molecular g	Fórmula
Montmorillonita	549,07	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33} (\text{Al}, \text{Mg})_2 (\text{Si}_4 \text{O}_{10}) (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Saponita	480,19	$\text{Ca}_{0,25} (\text{Mg}, \text{Fe})_3 [(\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10}] (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Caolinita	258,16	$\text{Al}_2 (\text{Si}_2 \text{O}_5) (\text{OH})_4$
Estevensita	471,23	$(\text{Ca}_{0,5}, \text{Na})_{0,33} (\text{Mg}, \text{Fe})_3 (\text{Si}_4 \text{O}_{10}) (\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$
Palygorskita	411,35	$(\text{Mg}, \text{Al})_5 (\text{Si}, \text{Al})_8 \text{O}_{20} \cdot (\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
Sepiolita	613,82	$\text{Mg}_4 (\text{Si}_6 \text{O}_{15}) (\text{OH})_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$

Tabla 38. Composición química de los filosilicatos

Mineral	Esenciales	Todos los elementos	Impurezas
Montmorillonita	O, Si, Al, H, Na	O, Si, Al, H, Na, Mg, Ca	Fe, K
Saponita	O, Si, Mg, Fe, H	O, Si, Mg, Fe, H, Al, Ca	Ti, Mn, Ni, K, P
Caolinita	O, Si, Al, H	O, Si, Al, H	Fe, Mg, Na, K, Ti, Ca
Estevensita	O, Si, Mg, H, Ca	O, Si, Mg, Fe, H, Na Ca	Ti, Al, Mn, K,
Palygorskita	O, Si, Al, H	O, Si, Mg, Al, H	Fe, K
Sepiolita	O, Si, Mg, H	O, Si, Mg, H	Al, Ca, Fe, Ni

Tabla 39. Elementos que componen los filosilicatos

Mineral	O	Si	Al	Mg	H	Na	Ca	Fe
Montmorillonita	64,11	20,46	9,83		4,04	0,84	0,73	
Saponita	53,31	17,55	5,62	11,39	2,10	0,48	0,83	8,72
Caolinita	55,78	21,76	20,90		1,56			
Estevensita	54,32	23,84		14,44	2,14	1,61	1,28	2,37
Palygorskita	58,34	27,31	3,28	8,86	2,21			
Sepiolita	54,74	27,45		15,84	1,97			

Tabla 40. Composición centesimal en átomos

Mineral	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Montmorillonita	66,24	25,59	4,17	1,07	1,07	0,14	0,05
Saponita	61,53	5,30	28,59	1,36	1,50	1,36	0,21
Caolinita	53,31	46,04	0,16	0,66	0,47		0,03
Estevensita	66,55	0,04	31,90	0,37	1,12	0,03	0,03
Palygorskita	68,70	12,78	13,09	4,40			0,58
Sepiolita	66,7	0,76	27,07	3,79	0,59		

Tabla 41. Composición centesimal en óxidos

Estos valores están de acuerdo con los resultados de la composición química dada en el análisis de los productos estudiados en esta memoria; los minerales con mayor porcentaje de Al₂O₃ son caolinita, montmorillonita, y palygorskita que son los componentes principales de Caolín, Bentonita Al, Bentonita Volcangel y Palygel. Por otra parte los minerales con mayor contenido en MgO, estevensita, saponita, sepiolita son los mayoritarios en Kerolita, ATOX, Bentonita Mg, Bentonita Volcangel y SPLF. Los bajos contenidos en CaO de caolinita y sepiolita también se aprecian en el Caolín y en el SPLF (ver Tabla 7ª, pág. 82).

Mineral	Sistema cristalización	Dureza en escala Mohs	Densidad
Montmorillonita	Monoclínico	1-2	2- 2,7
Saponita	Monoclínico	1,5-2	2,3
Caolinita	Triclínico	2-2,5	2,63
Estevensita	Monoclínico	2,5	2,15-2,57
Palygorskita	Monoclínico	2-2,5	1-2,6
Sepiolita	Ortorrómbico	2	2

Tabla 42. Propiedades físicas de los Filosilicatos

La baja dureza de estos minerales medida en la escala de Mohs²³⁰, todos inferiores a 2,5 dureza de la calcita, que se pueden rayar con la uña o como mucho con una moneda de cobre, les hace, por tanto, adecuados para preparar peloides y productos cosméticos²²⁸.

Parece oportuno destacar las características y propiedades de estos minerales principales componentes de los productos utilizados en esta memoria.

Montmorillonita: en 1888 fue descubierta en Fort Benton, región de Rock Creed, en Wyoming (USA), una variedad de arcilla que poseía curiosas propiedades, estaba dotada particularmente de la facultad de hincharse en el agua, dando una masa voluminosa y gelatinosa que atrajo la atención del mundo científico, y que por el lugar de origen fue denominada, bentonita. En 1897, el geólogo W. C. Knight publicó un estudio, ya muy completo, sobre esta curiosa arcilla de propiedades tan singulares, otras exploraciones condujeron al descubrimiento de productos similares en Alemania, Rusia, Canadá y Grecia.

El nombre de Montmorillonita proviene de la ciudad de Montmorillon (Francia), en donde se encontró por primera vez, bajo la forma de una arcilla rosada situada en medio de las arcillas y de las arenas del siderolítico.

En 1952, Dérivé y Esme en el libro La Bentonita escribían: *“en cada grupo de bentonitas pueden distinguirse también, según la base sustituible, bentonitas cálcicas, magnésicas y sódicas, las cuales, según los tipos, presentan características de plasticidad, poder aglutinante y propiedades fisicoquímicas diferentes.*

*Debe pensarse, y es de esperar, que en el futuro se efectuará una clasificación en el mercado para proporcionar no solamente la bentonita, sino una gama de bentonitas de propiedades afines, sin duda, pero que permitan, sin embargo, a cada consumidor, elegir la calidad que en particular le interese”*²³¹.

En las bentonitas los minerales predominantes son las esmectitas, denominación que alude a su estructura en capas, aunque esmectita es el nombre genérico que recibe un grupo de filosilicatos cuyas composiciones corresponden a la de silicatos aluminicos y/o magnésicos de Na, Ca, Mg, Fe, y Li, hidratados²³².

Dentro de las esmectitas es posible diferenciar dos tipos en función del catión octaédrico predominante, dando lugar a las esmectitas dioctaédricas, aluminicas y a las trioctaédricas, agnésicas. Entre las dioctaédricas la más importante es la montmorillonita y la principal trioctaédrica es la saponita²²⁸.

Sus microcristales tienen dimensiones muy pequeñas, formando láminas muy delgadas que carecen de contornos regulares. Las capas o láminas no están unidas entre sí por un enlace muy fuerte; ello explica que el agua, numerosos elementos y hasta la materia orgánica puedan penetrar por los espacios existentes entre las capas. La distancia entre las capas puede variar entre 0,001 y 0,0017 μm , lo cual les da unas propiedades de absorción y adsorción muy estimadas por la industria²²⁹.

La característica más importante es su capacidad para aumentar de volumen, hinchabilidad, por absorción de agua y compuestos orgánicos polares, propiedad exclusiva por la que también se denominan arcillas hinchables²²⁸.

La montmorillonita puede fijar por absorción numerosas moléculas extrañas en la superficie de sus escamas. Esta propiedad se conocía desde antiguo cuando las arcillas de grano fino (tierra de batanero) se empleaban en la limpieza de ropa y lanas. Durante la Segunda Guerra Mundial en Europa se fabricaron jabones con un elevado porcentaje de montmorillonita. La capacidad para formar suspensiones coloidales estables resulta muy útil en la preparación de pulimentos, cosméticos y pesticidas²²⁹.

Es un producto de alteración de tobas volcánicas, muy frecuente en el oeste de los Estados Unidos de Norteamérica y la tierra de batán, se encuentran en las rocas jurásicas de los Cotswolds meridionales de Inglaterra²³³.

Los depósitos pueden ser de dos tipos: de alteración hidrotermal in situ y sedimentarios. La formación por alteración hidrotermal requiere un material madre adecuado, tal como rocas ígneas básicas, con altos contenidos en cationes alcalinos y alcalinotérreos y ricos en sílice. Este tipo de depósitos suelen ser de dimensiones pequeñas aunque son importantes en Grecia, Italia, Japón, África del Sur y en España, los de Almería. Los depósitos sedimentarios requieren un ambiente alcalino y confinado que evite la removilización de los cationes que entran en su composición²³².

Según Adamis & Williams²³⁴, desde el punto de vista de la toxicidad de esta arcilla, no se ha informado de forma coherente de una posible neumoconiosis de la montmorillonita. Basándose en su química de superficie, en la falta de fibrogenicidad en estudios experimentales y en los limitados resultados en humanos, es probable que sea menos peligrosa para estos la inhalación de bentonita que de caolín. Por tanto, concluyen y recomiendan, junto al Grupo de Trabajo que dirigen que para la protección de la salud humana y del medio ambiente y con el fin de disminuir los efectos adversos para la salud en trabajos con exposición a las arcillas, se sigan las siguientes pautas:

- Establecer límites para la exposición ocupacional a los materiales arcillosos, teniendo en cuenta su contenido en cuarzo.
- Hacer cumplir y verificar el cumplimiento de los límites de exposición mediante monitorización regular.
- Preparar directrices para asegurar las buenas prácticas de fabricación.
- Difundir información de forma apropiada sobre los riesgos a los trabajadores.
- Instituir programas adecuados de control médico para proteger a las poblaciones en riesgo (incluyendo reconocimientos previos y exámenes periódicos médicos periódicos, incluyendo, en su caso la radiografía de tórax.

- Obligar a los productores de arcillas a declarar el contenido de los componentes peligrosos como el cuarzo, de los productos a la venta.

Para la protección del público en general, el Grupo de Trabajo recomienda que cuando las arcillas se utilicen con fines médicos y cosméticos, se establezcan en los productos, no sólo el contenido total de las sustancias potencialmente tóxicas, sino también su movilidad y la biodisponibilidad.

Saponita: conocida también como bentonita magnésica, auxita, piotina, esteatita, cathkinita, licianita o Lucianita, es un mineral de color blanco con matices de gris, verde, azulado, amarillo o rojizo. Es el único mineral, de los incluidos en esta memoria, que recoge el Diccionario de la Real Academia Española, definiéndolo como: *“Del latín .sapo, -ōnis, jabón, e ita, sufijo usado en la nomenclatura de la mineralogía. Hidrosilicato de magnesio y aluminio; sustancia amorfa, muy blanda, blanca grisácea, untuosa al tacto. Se usa en la fabricación de porcelana”*.

Fue descubierta en 1840 en la península de Lizard, Landewednack, en Cornualles (Reino Unido) y descrita por primera vez ese mismo año por von Svanberg. La saponita es la principal esmectita trioctaédrica, sin presencia de Li en la capa trioctaédrica²²⁸.

La saponita se origina en la diagénesis temprana tanto por procesos de transformación de esmectitas aluminicas heredadas como por neoformación. Es un mineral relativamente raro en la naturaleza, soluble en ácido sulfúrico de tacto suave, y plástico cuando está hidratado y frágil cuando se deseca. Se presenta en vetas hidrotermales, en bolsas de basalto, anfíbolita o serpentinita. Forma cristales diminutos, pseudohexagonales, tabulares, y agregados fibrosos²³⁵.

En el ámbito farmacéutico se utiliza como antiácido gástrico no sistémico, en forma de comprimidos, suspensiones o polvos, en algunos casos mezclada con montmorillonita. También se emplea como excipiente en preparaciones farmacéuticas²²⁸.

La saponita se encuentra en Żąbkowice Śląskie (Silesia), Svärdsjö Dalarna, (Suecia), Cornwall, (Reino Unido), Ballarat (California USA), Milford (Utah, USA), Calton Hill (Escocia), Makhtesh Ramon (Israel), Moldova Nova (Rumania), mKozakow (Checoslovaquia) y en España en Vicálvaro (Madrid) y en Molinos (Teruel) aparece en masas de color blanco, que se explotaron en los años treinta²³⁶⁻²³⁷⁻²³⁸.

Caolinita: conocida también como pianlinita es un mineral de color blanco o ligeramente gris, amarillento, marrón o verde grisáceo. La caolinita se conocía desde la dinastía el Yuan (Mongol) en el siglo XIII como "tierra de caolín" y fue descrito por primera vez correctamente por Song Yingxing en el siglo XVII en su libro “Tian Gong Wu Kai” que significa Introducción a la artesanía del Cielo. Fue dada a conocer en Occidente por un sacerdote francés en 1712²³⁹.

Entre las rocas sedimentarias denominadas caolines el mineral más común es la caolinita, conocida como arcilla de China. De color blanco cuando es puro,

presentándose en escamitas hexágonas con indicios de crucero básico, o en polvo plástico, adherente, que pierde el agua a 770 °C y no se retrae por cocción²⁴⁰.

Los caolines se forman por alteración de silicatos aluminicos, principalmente feldespatos, en un ambiente cálido y húmedo, o por la meteorización. Este grupo tiene tres miembros, caolinita, dickita y nacrita, con fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{OH})_4$. Los diferentes minerales son polimorfos, es decir que tienen la misma composición química pero estructuras diferentes²⁴¹.

Los depósitos de caolín suelen contener otros minerales, principalmente en la fracción no arcillosa de grano más grosero, tales como cuarzo, micas, goethita, hematites, pirita, rutilo, anatasa, ilmenita, turmalina, zircón y trazas de otros minerales pesados, así como otros tipos de minerales de la arcilla, tales como illita y esmectita, productos que deben eliminarse previamente a su comercialización mediante procesos de refinamiento y lavado para potenciar su blancura²⁴².

Por su composición la caolinita es un silicato aluminico hidratado con un grado muy bajo de sustituciones isomórficas. Atendiendo a su estructura es un filosilicato del tipo 1:1, dioctaédrico, sus unidades estructurales laminares están formadas por una capa tetraédrica y una capa octaédrica ensambladas al compartir los oxígenos apicales de la primera²⁴².

Los cationes silicio, Si^{4+} , se encuentran en la capa tetraédrica coordinados con cuatro oxígenos y los cationes aluminio, Al^{3+} , en la capa octaédrica, coordinados con los oxígenos apicales de los tetraedros y con grupos hidroxilo²⁴².

En la capa octaédrica el Fe^{2+} puede sustituir al Al^{3+} , mientras que en la capa tetraédrica el Si^{4+} puede sustituir al Al^{3+} de forma limitada. Este bajo grado de sustitución hace que tenga una carga laminar muy pequeña²⁴³.

Las sustituciones isomórficas limitadas a las láminas 1:1, hacen que la carga neta sea mínima, esto explica su baja capacidad de intercambio catiónico. Esta baja carga superficial y su pequeña área hacen que la caolinita tenga propiedades de sorción relativamente bajas.

La caolinita es hidrofílica y se dispersa bien en agua, y teniendo en cuenta que las partículas, por su forma, se orientan como placas sobre las superficies debido a su naturaleza bidimensional plana, parece un material adecuado para preparar productos que deban utilizarse para recubrir áreas bien delimitadas, como son las mascarillas²⁴².

Las partículas de caolinita presentan tamaños medios de 1 μm de diámetro y 0,1 μm de grosor, relativamente grande para una arcilla y que se mide mediante el factor de forma, diámetro dividido entre grosor, que varía entre 10 y 50²⁴³.

Una característica importante es su baja área superficial en comparación con la esmectita y la palygorskita esto explica su baja capacidad de absorción²⁴⁴.

La caolinita es blanda, con una dureza alrededor de 1,5 en la escala de Mohs, lo que significa que los caolines puros no son abrasivos. El caolín es, plástico, con una conductividad baja para el calor y la electricidad, es hidrofílico y se dispersa fácilmente en agua.

Tiene una viscosidad relativamente baja en suspensiones con altas concentraciones de sólidos, propiedad importante en sus aplicaciones como sistemas de recubrimiento, esta característica depende del tamaño de partícula, de su forma y distribución, de la presencia de sales solubles y de la dispersabilidad²⁴⁴.

El caolín se usa para dar cuerpo y consistencia al papel, sin este mineral, el papel sería mucho menos opaco y absorbería tanta tinta que no se podrían reproducir las ilustraciones²⁴⁵.

Los depósitos de caolín son bastante comunes, pero comercialmente utilizables son solo unos pocos, los más conocidos están en Cornwall (Inglaterra), Georgia (Carolina del Sur, USA), Red Mountain (Colorado, USA) y en el bajo Amazonas (Brasil)²⁴⁴. En España abunda más o menos pura en Sargadelos (Lugo), Caserras (Huesca), Valle de Mena (Burgos), Valdemorillo (Madrid), San Martín de Montalbán (Toledo), Benaguacil (Valencia) y Riodeva (Teruel)²⁴⁶⁻²⁴⁷⁻²⁴⁸.

El caolín produce una neumoconiosis específica, conocida como caolinosis. Su potencial fibrogénico se considera que es al menos un orden de magnitud menor que el del cuarzo, pero no debe ser considerada como un polvo inerte.

Kerolita: conocida como estevensita y afrodita es un mineral de color blanco o ligeramente amarillento, marrón, rosáceo. Fue descubierto en 1873 y lleva el nombre de estevensita en honor de Edwin Augusto Stevens, (1795-1868) fundador del Instituto de Tecnología Stevens, Hoboken, New Jersey (EE.UU.) y del ferrocarril de la Unión que comenzó a funcionar en la década de 1830 siendo uno de los primeros ferrocarriles en los EE.UU. Actualmente en las zonas rurales de Marruecos todavía se lava la ropa con “Ghasul”, nombre de una arcilla que contiene estevensita²⁴⁹.

Tiene el aluminio parcialmente sustituido por magnesio²⁴⁹. Este autor describió como, en fases lacustres antiguas hacia el centro de la cuenca, disminuía la proporción de minerales aluminicos y aumentaba la de minerales magnésicos: paligorskita, sepiolita y esmectitas magnésicas (saponita y estevensita). Estas observaciones han sido corroboradas por otros autores quienes han aportado diversas hipótesis sobre la génesis de los minerales magnésicos²⁵⁰⁻²⁵¹. En ambientes hipersalinos las elevadas concentraciones de sodio favorecen la formación de estevensita²⁵²⁻²⁵³.

Paligorskita: Conocida también como atapulgita es un filosilicato de magnesio y aluminio. Muchos autores²⁵⁴⁻²⁵⁵⁻²⁵⁶⁻²⁵⁷⁻²⁵⁸, al describir este mineral lo hacen conjuntamente con la sepiolita, bajo el epígrafe de arcillas especiales o fibrosas. He procurado, dentro de lo posible separar las características de ambos minerales ya que en

esta memoria forman dos productos distintos y como tales se ha estudiado sus características y propiedades. Ambos minerales no son muy comunes en la naturaleza pero están descritos mineralógicamente desde hace mucho tiempo²⁵⁴⁻²⁵⁵⁻²⁵⁶.

El nombre viene de la ciudad norteamericana de Attapulgis, Georgia, en donde este mineral es muy abundante. Su otro nombre paligorskita, proviene del nombre de una montaña de los Urales en donde fue descubierto por primera vez en 1862 en el yacimiento de Palygorsk (Perm, Rusia) y von Savchenkov le asignó este nombre. Durante mucho tiempo el nombre de attapulgisita se ha utilizado para referirse a la paligorskita, incluso en la actualidad en algunas farmacopeas se mantiene.

La palygorskita es un mineral de color blanco o ligeramente gris o amarillento, verde grisáceo, producido por alteración de silicatos magnésicos. Suele presentar una ocupación octaédrica que la sitúa a medio camino entre las especies de filosilicatos 2:1 dioctaédricos y trioctaédrico, de manera que por cada cinco posiciones octaédricas presentan una ocupación media de cuatro, con entre 1,1 y 2,5 posiciones ocupadas por Al^{3+} y Fe^{3+} y entre 1,1 y 2,8 por el Mg^{2+} ²⁵⁹. Las áreas superficiales externas e internas son muy elevadas con valores de 300 a 600 m²/g para el producto de Attapulgis²⁵⁷.

El hábito fibroso, el pequeño tamaño junto con su peculiar estructura de canales, confiere a estos minerales una elevada área superficial, que en el caso de la superficie BET alcanza 280 m²/g para paligorskita y 300 m²/g para la sepiolita²⁵⁸.

Existen yacimientos ligados a ambientes marinos o perimarineros, y también otros a ámbitos continentales.

Debido a sus propiedades reológicas se emplean como agentes emulsionantes, espesantes y antiapelmazantes. En aplicaciones cosméticas sirven para la preparación de cremas y mascarillas, donde actúan como una carga con propiedades tixotrópicas adecuadas, pero también como agente protector y adhesivo de la piel²⁵⁸. El llamado azul maya es una mezcla de azul índigo y paligorskita resultando un producto muy resistente a los ácidos utilizado en pinturas.

Un único estudio sobre la acción de la paligorskita (attapulgisita) sobre mineros y personal de molienda mostró un pequeño aumento de la mortalidad por cáncer de pulmón y de estómago, pero no hay indicaciones de una relación entre la exposición al producto y la respuesta²⁶⁰. Los resultados de estudios en animales de experimentación sugieren que la carcinogénesis depende de la proporción de fibras largas (> 5 µm) en las muestras²⁶¹⁻²⁶²⁻²⁶³⁻²⁶⁴.

Una muestra de Torrejón, España, en el que 0,5% de las fibras eran ya de 6 µm, produjo un aumento significativo en la incidencia de mesoteliomas pleurales después de la inyección intrapleural en ratas²⁶⁵.

La inyección intraperitoneal de una muestra de paligorskita, de origen no especificado y en la que 30% de las fibras eran de más de 5µm produjeron una alta incidencia de tumores abdominales malignos²⁶⁶.

Una muestra de Cáceres, España, en la que 3% de las fibras eran de más de 5 µm, indujo tumores abdominales malignos en ratas después de inyecciones intraperitoneales²⁶⁷.

Varios estudios sobre la exposición de ratas a inhalación, y a inyección intrapleural o intraperitoneal de muestras procedentes de Lebrija (España), Mormoiron (Francia) y Attapulgis (GA, Estados Unidos) con fibras cortas, solo un 0,5% eran más largas o iguales a 5 µm, no mostraron un aumento significativo en la incidencia de tumores²⁶⁵⁻²⁶⁸.

Estudios de instilación intratraqueal de fibras de paligorskita en ovejas demostraron cambios inflamatorios significativos y sostenidos, medidos en los fluidos de lavado broncoalveolar²⁶⁹⁻²⁷⁰.

Estudios de instilación intratraqueal en ratas demostró que la paligorskita fue menos activa que el crisotilo B o las fibras de silicato de aluminio, pero fueron más activas las fibras de silicato calcico²⁶⁸.

No hay suficientes evidencias de la carcinogenicidad de la paligorskita (atapulgita), en seres humanos. Hay pruebas suficientes de la carcinogenicidad de la paligorskita con de fibras de más de 5 µm de largo en animales de experimentación. No hay suficientes evidencias de la carcinogenicidad de la paligorskita con de fibras de menos de 5 µm de largo en animales de experimentación. Fibras largas de paligorskita (> 5 µm) son posiblemente carcinogénicos para los humanos. Fibras cortas de paligorskita (< 5 µm) no pueden ser clasificadas en cuanto a su carcinogenicidad para los humanos²⁶⁴.

Sepiolita: conocida también con otros nombres como para-sepiolita y espuma de mar es un mineral descubierto en 1847. El nombre deriva del griego, "sepion", jibia ósea, debido a su baja densidad y a su aspecto poroso. Es ligera, adherente a los labios, muy tenaz cuando pierde el agua de cantera y susceptible de buen pulimento cuando su grano es fino. En España abunda en el terciario lacustre de la Meseta central: Cabañas de la Sagra (Toledo), Vallecas y Getafe (Madrid) y Alcaine (Teruel)²⁷¹.

Es un silicato magnésico hidratado de color blanco o ligeramente gris o amarillento, próximo en composición a los filosilicatos del tipo 2:1 trioctaédricos, con una sustitución muy escasa de Si⁴⁺ por Al³⁺ en las capas tetraédricas y de Mg²⁺ por Fe²⁺, Fe³⁺ y Al³⁺ en las octaédricas, de tal modo que la mayoría de las sepiolitas no contienen prácticamente Al³⁺²⁷²⁻²⁷³.

A diferencia de éstas, su estructura cristalina se caracteriza por la presencia de canales paralelos que pueden contener varias moléculas de agua y que están rodeados de átomos de magnesio y silicio. Esta peculiar estructura hace que el mineral sepiolita aparezca en

forma de agregados de partículas aciculares de 1-2 μm de longitud y aproximadamente 0,2 μm de espesor. Por otra parte, la presencia de estos canales hace que las partículas de sepiolita posean una enorme superficie específica, del orden de 300 m^2/g que es accesible, principalmente, a moléculas pequeñas, menores de 10 nm.

Fernández Álvarez estudió la sepiolita de Vallecas, constituida por fibras largas, agrupadas en haces, midiendo su superficie específica BET encontrando valores de 299 m^2/g para productos secados a vacío y 50 $^{\circ}\text{C}$, en total acuerdo con los anteriores²⁷⁴.

Recientemente un grupo de investigadores del ICMN-CSIC ha puesto de manifiesto la posibilidad de utilizar la estructura de la sepiolita como anfitrión para albergar nanopartículas monodispersas de un amplio abanico de metales, níquel, cobre, plata, oro, hierro, cobalto, etc. con un tamaño inferior a 10 nm²⁷⁵.

El principal productor mundial es España, que tiene el yacimiento más importante en los sedimentos del Mioceno de la cuenca de Madrid, con una producción de unas 800000 toneladas anuales. En la comunidad autónoma de Aragón se explota un depósito del Mioceno de arcillas sepiolíticas localizado en la cuenca del río Perejiles, entre las localidades de Mara y Osera. Otros países productores de arcillas sepiolíticas son los Estados Unidos, en Nevada, Turquía y China²⁷⁶⁻²⁷⁷.

En un estudio de inhalación en ratas utilizando la sepiolita de Vicálvaro-Vallecas, España, en las que todas las fibras eran de una longitud inferior a 6 μm no se encontró un aumento significativo en la incidencia de tumores²⁷⁸. En un estudio en ratas realizado mediante inyección intrapleural de sepiolita de China, con una longitud de la fibra, entre 1 y 100 μm , se indujo mesoteliomas pleurales²⁷⁹.

En estudios similares por inyección intrapleural con muestras procedentes de Turquía y Vicálvaro-Vallecas, con todas las fibras de longitud inferior a 6 μm no mostraron aumentos en la incidencia del tumor²⁷⁸.

En dos estudios en ratas mediante inyección intraperitoneal, usando muestras con solo un 0,9% de las fibras mayores de 5 μm , procedentes de Vicálvaro-Vallecas, no se encontraron aumentos significativos en la incidencia de tumores abdominales²⁸⁰.

En un estudio realizado en ratones por inyección intraperitoneal de sepiolita de China con fibras de una longitud comprendida entre 1 y 100 μm se manifestó un pequeño aumento en la incidencia de mesoteliomas peritoneales, pero la sepiolita de Turquía con una longitud de fibra, de 3-5 μm no lo produjo²⁷⁹.

Un estudio sobre trabajadores expuestos a la acción de la sepiolita puso de manifiesto la evidencia clínica de una disminución de la función pulmonar²⁸¹.

Los resultados de un estudio in vitro indicaron que la sepiolita fue relativamente potente en la inducción de la liberación de aniones superóxidos tanto en hámster como en ratas de macrófagos alveolares²⁸².

La sepiolita resultó fuertemente hemolítica en algunos ensayos in vitro²⁸³.

En un estudio, con muestras de sepiolita de China, Japón, España y Turquía, se indujo poliploidía, pero no aberraciones cromosómicas, en cultivos de células de pulmón de hámster chino²⁸³.

Satarén y Álvarez (1994) comunicaron los resultados epidemiológicos de los experimentos en animales, realizados mediante varios métodos de administración (inhalación, inyección intrapleural e inoculación intraperitoneal) y diferentes experimentos “in vitro” sobre la actividad de la sepiolita que se comercializa en los depósitos de Vallecas. Los resultados fueron negativos, demostrando una baja actividad intrínseca de este mineral y la ausencia de enfermedades relacionadas con la exposición²⁸⁴.

No hay evidencias suficientes en seres humanos que indique la carcinogenicidad de la sepiolita. Existen evidencias limitadas de carcinogenicidad, en pruebas con animales de experimentación con sepiolita de fibras de longitud superior a 5 µm de largo. Hay evidencias insuficientes, en animales de experimentación, de la carcinogenicidad de la sepiolita de fibras inferiores a 5 µm de largo. Por tanto, como evaluación general, la sepiolita no puede ser clasificada como carcinógena para los humanos²⁸⁵.

Aunque no son arcillas se incluyen en este apartado unas breves notas sobre los productos estudiados en esta memoria considerados de tipo orgánico.

Celulosa: es un polisacárido, principal constituyente de las paredes celulares de las plantas y el compuesto orgánico más ampliamente distribuido en la naturaleza. Recientemente, se ha encontrado también en ciertos tejidos animales.

Las principales fuentes de obtención son el algodón, que contiene un 90 %, y la madera. El algodón es celulosa casi pura, la madera contiene también lignina que no es un polisacárido.

La celulosa es un sólido blanco, insoluble en agua, pero soluble en una solución de hidróxido de cobre amoniacal, reactivo de Schweitzer. Por hidrólisis cuidadosa, la celulosa da celobiosa; también es posible aislar celotriosa y celotetrosa. Hidrolizando de nuevo todos estos sacáridos se obtiene solamente D (+) glucosa, que existe en forma β en la celulosa (Figuras 8 y 9).

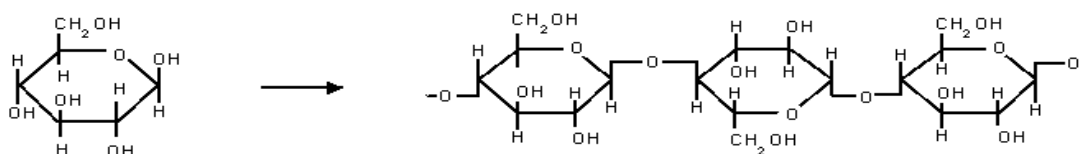


Figura 8. Estructura enlaces celulosa

La determinación del peso molecular de la celulosa da distintos valores según los métodos utilizados; los métodos químicos dan valores de 20000 a 40000, el método de la viscosidad 150000 a 200000 y la ultracentrifugación 300000 a 500000. Este es el método más fiable, pero no se conoce exactamente el valor de n en la fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$ aunque el valor mínimo debe ser $n = 200$ ²⁸⁶.

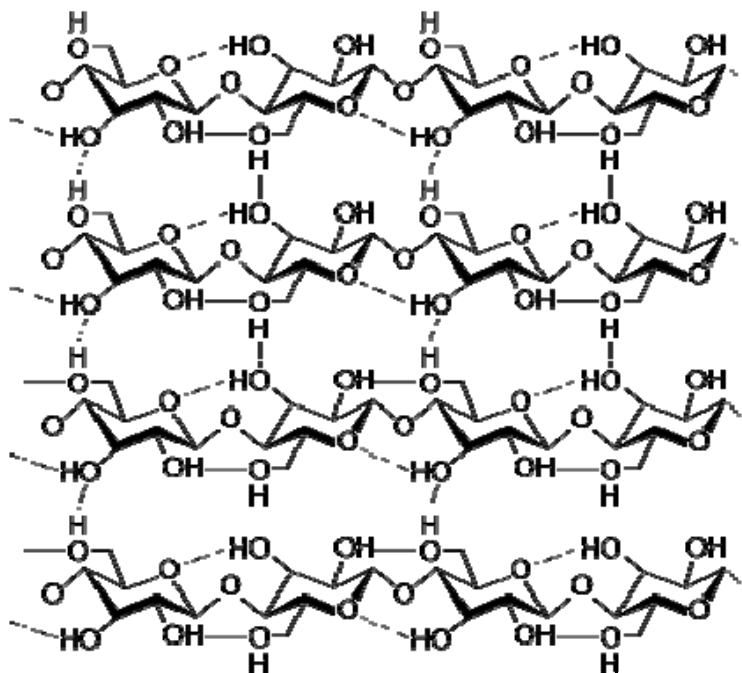


Figura 9. Estructura celulosa microcristalina

La celulosa microcristalina se obtiene como una pulpa a partir de plantas fibrosas tratadas con ácidos minerales. La celulosa es sometida a la acción hidrolítica de ácido clorhídrico 2,5 normal a una temperatura de 105 °C durante 15 minutos por lo que se eliminan materiales celulósicos amorfos y se forman agregados de celulosa cristalina. Estos son recogidos por filtración y lavados con agua y amoníaco, y desintegrados en pequeños fragmentos, a veces llamados cristalitos de celulosa, mediante agitación vigorosa.

La celulosa microcristalina se utiliza en la fabricación de comprimidos y como fase estacionaria en cromatografía en capa fina y columna²⁸⁷.

Turba: es un material orgánico, de color pardo oscuro y rico en carbono. Está formado por una masa esponjosa y ligera en la que aún se aprecian los componentes vegetales que la originaron. Los depósitos orgánicos se pueden clasificar en dos grandes grupos: los constituidos por materiales que han sido transportados o que se han depositado a partir de suspensiones, y los que como la turba, se forman por crecimiento orgánico²⁸⁸.

La formación de turba constituye la primera etapa del proceso por el que la vegetación se transforma en carbón mineral. La turba siempre es un producto muy moderno y se forma en aguas estancadas pero limpias, sobre todo merced a ciertos musgos que van descomponiéndose por la base mientras continúan creciendo por su extremidad. Así depositan en el fondo de las charcas una masa, rica en carbón que conserva restos vegetales sin transformar. Arde con facilidad y con poco poder calorífico, por destilación produce amoníaco y ácido acético.

Vastas extensiones de turba se encuentran en el norte de Alemania, Holanda e Irlanda, donde se explota como combustible para la destilación y en la preparación de abonos. En España son frecuentes pequeñas turberas de montaña, una de las mejores se encuentra en el norte de Galicia en la Sierra do Xistral y algunas de llanura como Quintana Redonda (Soria) y Torreblanaca en Castellón.

Se pueden clasificar en dos grupos: turbas rubias y negras. Las turbas rubias tienen un mayor contenido en materia orgánica y están menos descompuestas, y las turbas negras están más mineralizadas teniendo un menor contenido en materia orgánica.

Según los resultados del *análisis químico* resumidos en la Tabla 7a (pág. 82) de la composición, en tanto por ciento, de los óxidos que se encuentran en mayor concentración de los productos estudiados, podemos destacar que el SiO₂ es común y mayoritario en todos ellos, el MgO el segundo en cantidad en el caso de ATOX, Bentonita Mg, Bentonita Volcangel, Kerolita, Palygel y SPLF, y el Al₂O₃ en el Caolín y la Bentonita Al.

También, sobresale la presencia, en cantidades apreciables, de Na₂O en el caso del ATOX y de la Bentonita Volcangel y que el Fe₂O₃ se encuentra en cantidades apreciables en todos los productos.

A partir de los datos proporcionados por Ralph & Chau²⁸⁹ y reduciéndolos a producto seco, se ha elaborado la Tabla 43 que contiene el tanto por ciento en óxidos de los principales minerales presentes en los productos estudiados.

	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	K ₂ O
Montmorillonita	66,24	4,17	25,59	1,07	0,14	1,07	0,05
Saponita	61,53	28,59	5,30	1,50	1,36	1,36	0,21
Caolinita	53,31	0,16	46,04	0,47		0,66	0,03
Kerolita	66,55	31,90	0,04	1,12	0,03	0,37	0,03
Palygorskita	68,70	13,09	12,78			4,40	0,58
Sepiolita	66,7	27,07	0,76	0,59		3,79	

Tabla 43. Composición en % de óxidos de los principales minerales

Los resultados coinciden con los nuestros en que el SiO₂ es el compuesto común y mayoritario en todos ellos, en la presencia como compuesto segundo en cantidad del

MgO en la saponita, kerolita, paligorskita y sepiolita, y en la gran concentración de Al_2O_3 en el caolinita.

La mayor concentración de MgO que de Al_2O_3 en la Bentonita Mg nos confirma que se trata de saponita.

Por otra parte, también hemos querido comparar nuestros resultados con los aportados, en su día, por los proveedores, aunque de éstos sólo disponemos de los datos de dos de ellos Tabla 44. Los resultados son coincidentes con los del CAI Q.

	SiO_2	MgO	Al_2O_3	CaO	Na_2O	Fe_2O_3	K_2O	TiO_2
Bentonita Volcangel	55,6	13,44	10,53	3,52	2,53	3,21	1,21	0,43
Caolin	48,4	0,15	36,3	0,05	0,1	1,2	2,4	0,1

Tabla 44. Composición en % de óxidos mayoritarios según proveedores

Con estas informaciones es necesario decir que el producto ATOX, del que informa el proveedor es una mezcla de esmectitas y sepiolita, y teniendo en cuenta sus contenidos en MgO y Al_2O_3 , en donde predomina claramente el primero, pensamos que se trata de una mezcla de bentonita magnésica, principalmente, y sepiolita.

En el caso de la Bentonita Volcangel, en donde también se da esta característica de tener un mayor contenido de MgO que de Al_2O_3 , aunque no tan acusada como en el caso anterior, nos hace pensar en una mezcla de bentonita magnésica y aluminica con un mayor contenido de la primera. El alto contenido en Na_2O parece corroborar algún tipo de tratamiento de tipo de intercambio iónico.

Sobre la *composición centesimal* y según Tabla 8 (pág. 83), salvo el Caolín que presenta una humedad muy baja, 1%, los demás productos tienen una humedad parecida que varía entre el 12,55 % de la Bentonita Aluminica y el 7.65 % de la Bentonita Volcangel.

El valor de las cenizas es muy similar en todos los productos variando de un 81,32 %, en el caso del Palygel, al 88,15% del caolín.

La razón cenizas sólidos, Tabla 8 (pág. 83), indica que los productos que se eliminan o descomponen a 850 °C, agua y carbonatos, no superan el 10 % en los materiales de tipo inorgánico estando todos en el mismo orden de magnitud.

La turba molida, es una turba negra, y presenta una mayor mineralización, puesta de manifiesto por su mayor contenido en cenizas, superior a la de la turba rubia, ésta con un elevado porcentaje de materiales orgánicos. La relación cenizas sólidos es muy pequeña en comparación con las arcillas, destacando la carencia de productos inorgánicos en el Avicel PH-101 Tabla 9 (pág. 83).

A partir de los datos de Armijo²⁹⁰, Pozo et al.²⁹¹ y Armijo et al.²⁹²⁻²⁹³ hemos confeccionado la Tabla 45 en la que incluimos el valor de la relación ceniza/sólidos de

peloides españoles y extranjeros. Se comprueba que esta relación en los productos estudiados es muy similar a la de los peloides de Archena, Arnedillo, El Raposo, Lo Pagán, Terdax y Thalasia; peloides con un alto contenido de materiales inorgánicos tipo arcilla. En el caso del peloide de Bohí, básicamente constituido por una turba, su razón cenizas sólidos es similar a la de la turba molida.

	Cenizas / Sólidos
Archena	0.92
Arnedillo	0.94
Caldas de Bohí	0.56
El Raposo	0.88
Lo Pagán	0.85
Thalasia	0,89
Terdax	0.93
Copahue	0.36

Tabla 45. Razón cenizas/sólidos de Centros Termale

En el estudio de la *granulometría* de los productos inorgánicos incluidos en esta memoria resumidos en la Tabla 10 (pág. 87) se puede comprobar cómo el valor de la Dv 50 % en μm , también llamado mediana en volumen, salvo en el caso del Caolín y la Kerolita es muy similar en todos los productos, con valores muy ligeramente superiores a 10 μm . Esta situación se repite con el valor de la Moda en donde los productos citados también difieren de los demás, estando estos muy cercanos a 10 μm . La coincidencia de mediana y moda nos indica que estamos ante distribuciones de tipo gaussiano.

Los productos con mayor Uniformidad son el Caolín y la Kerolita, 0,819 y los menos uniformes la Bentonita Volcangel, 1,164 y ATOX, 1,132. Los demás presentan valores muy similares comprendidos entre 0,949 y 0,845.

Salvo en el caso de la kerolita el mayor porcentaje de partículas de los productos analizados se puede clasificar como micropartículas, siendo el resto finas y no mostrando ninguno de ellos partículas de tipo grueso Tabla 11 (pág. 87).

De todos los productos estudiados el de mayor Uniformidad es el Avicel PH, 0,570 y el menos uniforme la Turba Molida 1,69.

El Avicel PH presenta un gran porcentaje de partículas definidas como finas y no tiene ninguna gruesa. Las Turbas presentan también un gran contenido de partículas calificadas como finas pero tienen una cierta cantidad de gruesas especialmente el PLANTOBAL.

En la Tabla 46 se muestra la granulometría de los peloides de centros termale españoles y extranjeros. A partir de estos datos podemos decir que Salvo los peloides de Caldas de Bohí y Archena, todos los demás presentan valores de Dv 50 %, muy similares y cercanos a 10 μm . Esto nos pone de manifiesto que exceptuando el Caolín y

la Kerolita todos los productos objetos de este estudio, que tiene valores del Dv 50 % en este mismo orden de tamaño de partícula, podrían utilizarse para preparar peloides con granulometrías muy similares a los citados²⁹⁰⁻²⁹²⁻²⁹³⁻²⁹⁴.

	Dv 10 % μm	Dv 50 % μm	Dv 90 % μm
Archena	2,96	13,57	44,93
Arnedillo	2,43	9,96	31,16
Caldas de Boí	2,76	12,26	49,06
El Raposo	1,70	10,60	39,72
Lopagan	2,21	9,77	37,14
Thalasia	1,61	8,53	27,62
Terdax	2,89	9,00	23,19
Copahue	3,05	11,66	25,82

Tabla 46. Granulometría de peloides de Centros Termale

El PLANTOBALT y la Turba molida tienen un tamaño de partícula muy grande de tal manera que no podrían ser utilizados directamente para fabricar un peloide sin un proceso de maduración previo pues están muy alejados de la granulometría de los peloides españoles incluido Caldas de Bohí, que utiliza como fase sólida una turba a la que somete a un tratamiento de maduración. Aun así, este peloide de Caldas de Bohí, presenta un elevado tamaño de partícula como era de esperar²⁹⁵.

La gran diferencia entre moda y mediana de las turbas objeto de este estudio pone de manifiesto la presencia de varios productos distintos incluidos en su composición, esta característica no se produce en el Avicel PH, que sí tiene valores muy semejantes de estos parámetros lo que da lugar a una distribución muy gaussiana.

En relación con la *hinchabilidad* como indican Cara et al.²⁹⁶, la razón $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ es un importante parámetro para evaluar la naturaleza de las bentonitas, un valor elevado indica la presencia materiales con elevada hinchabilidad, mientras que cuando este cociente es inferior a 1 es típico de materiales de baja hinchabilidad.

De acuerdo con los resultados de la Tabla 47 las cuatro bentonitas incluidas en este trabajo tienen una razón $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ inferior a 1, esto supondría una baja hinchabilidad que se cumple en la Bentonita Al y Mg, y un valor más elevado en ATOX y Bentonita Volcangel con cocientes más cercanos a la unidad.

	CaO	Na ₂ O	Na ₂ O/CaO	Hinchabilidad
ATOX	2,56	2,49	0,97	30
B Al	1,59	0,89	0,56	11,5
B Mg	1,35	0,23	0,17	12
Bentonita Volcangel	3,49	2,60	0,74	30

Tabla 47. Razón $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ vs hinchabilidad

Estos resultados estarían de acuerdo con lo descrito por Koch²⁹⁷ y Carretero & Pozo²⁹⁸ que indican que el Ca^{2+} al ser un catión bivalente, con alto poder polarizante, se rodea de un mayor número de moléculas de agua que el Na^+ , y tiene una mayor energía de hinchamiento, una pequeña cantidad de agua produce el hinchamiento de la bentonita. En la bentonita cálcica el agua ocupa la interlámina en una doble capa, y después ocuparía los huecos libres entre los grupos de moléculas de agua coordinadas a los cationes. Así, toda el agua adsorbida se encuentra ocupando los espacios interlaminares, de manera que no se altera la estructura. Por su parte, el Na, al ser un catión monovalente, con menor número de moléculas de agua coordinadas que el Ca, presenta menor energía de hinchamiento para formar la monocapa, por lo que el agua adsorbida llenará la interlámina, condensará capilarmente en los microporos y podrá también, adsorberse sobre la superficie externa.

Así mismo Newman²⁹⁹, dice que al aumentar la razón agua/bentonita, la muestra cálcica solo modifica su espaciado interlaminar, mientras que la muestra sódica puede hinchar libremente (hinchamiento osmótico) hasta formar un gel o una suspensión con las láminas individuales separadas.

La hidratación y deshidratación del espacio interlaminar son propiedades características de las esmectitas y aunque ocurren con independencia del tipo de catión de cambio presente, el grado de hidratación sí está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina.

Cuando el catión interlaminar es el sodio, las esmectitas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar a producirse la completa disociación de cristales individuales de esmectita, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Si por el contrario, tienen Ca^{2+} o Mg^{2+} como cationes de cambio su capacidad de hinchamiento será mucho más reducida²⁹⁸.

Teniendo en cuenta los resultados de las Tablas 14 y 15 (pág. 90) los productos basados en esmectitas; ATOX y Bentonita Volcangel tienen una elevada hinchabilidad que está de acuerdo con una importante presencia de sodio, 2,49 y 2,60 %, como se refleja en la Tabla 47, las mayores de todos los productos incluidos en esta memoria.

También y como hemos apuntado al hablar de la composición mineralógica, la presencia de sepiolita en el producto ATOX puede justificar el elevado valor de la hinchabilidad de este producto, ya que este mineral tiene un elevado valor de este índice (SPLF).

En las Tablas 48 y 49 se han reunido los valores del *calor específico* de los productos inorgánicos y orgánicos incluidos en esta memoria.

Los valores del calor específico de los productos inorgánicos son muy similares entre sí, con excepción de Palygel y SPLF. Los valores medidos de los productos estudiados están en orden con los encontrados en la bibliografía para los minerales de la arcilla que

son mayoritarios en su composición. En la tabla 50 incluimos los valores de los calores específicos de las arcillas y de las materias orgánicas, componentes principales de los productos utilizados en este trabajo, obtenidas de la bibliografía, que concuerdan básicamente con los obtenidos en el laboratorio para nuestros productos.

	ATOX	Bent Al	Bent Mg	Bent Volcangel	Caolin	Kerolita	Palygel	SPLF
J/g K	0,882	0,859	0,981	0,898	0,972	0,870	0,765	1,253

Tabla 48. Calor específico medio medido en el rango de 45 a 36° C

	Avicel PH -101	PLANTO BALT	Turba molida
J/g K	1,420	1,291	1,148

Tabla 49. Calor específico medio medido en el rango de 45 a 36° C

	Componentes	Calor específico (J/g K)	Referencias
ATOX	Esmectita	25 ° C: 0,860 37 ° C: 0,884 47 ° C: 0,905	Gaihanou ³⁰⁰
Bentonita Al	Montmorillonita	0,865	Carretero ³⁰¹
Bentonita Mg	Saponita	0,892	Carretero ³⁰¹
Volcangel	Bentonita sódica	27 °C: 0,811 47 °C: 0,853 67 °C: 0,895	Skaug ³⁰²
Caolin G-40/7M	Caolinita	0° C: 0,930 20 ° C: 0,974	Waples ³⁰³
Kerolita	Estevensita	0,894	Carretero ³⁰¹
Palygel SMV	Atapulgita	27 ° C: 0,742 47 ° C: 0,780 67 ° C: 0,825	Skaug ³⁰²
SPLF ELITE	Sepiolita	1,27	Carretero & Pozo ²⁹⁸
Avicel PH 101	Celulosa microcristalina	1,54	Engineering Tool Box ³⁰⁴
Plantobalt	Turba rubia	1,3	Nashchokin ³⁰⁵
Turba Molida	Turba negra	20 ° C: 1,3	Waples ³⁰³

Tabla 50. Calores específicos encontrados en la bibliografía

En el caso de la Turba molida su menor capacidad calorífica se debe a la presencia de otros materiales, se podría pensar que su 39,37 % de cenizas (Tabla 9, pág. 90), pudiera ser arena, que tienen una capacidad calorífica menor, 0,795 J/g K³⁰⁴.

El valor del calor específico de un peloide es función de su composición y del calor específico de los componentes del mismo. Se han preparado una serie de peloides con los productos objeto de la memoria y agua destilada, de manera que tuvieran un contenido en agua del 60 a 65 %.

Teniendo en cuenta que el calor específico de un peloide (P) puede considerarse como la suma de los de sus componentes se puede poner la ecuación:

$$[1] \quad c_p (P) = [\% S * c_p (S) + \% H_2O * c_p (H_2O)]/100$$

Siendo % S y % H₂O el porcentaje de sólidos y agua del peloide y $c_p (S)$ y $c_p (H_2O)$ los calores específicos de las diferentes productos y del agua, sustancia que tiene el valor máximo de todos los líquidos; 4,1783-4,1795 Jg⁻¹ K⁻¹, entre 36 a 45°C con un valor medio de 4,1788.

Con este dato del calor específico del agua y las concentraciones en agua y sólidos de los peloides extemporáneos preparados hemos calculado el de los peloides fabricados con los productos objeto de estudio reuniendo los resultados en la tabla 51 y 52.

	ATOX	Bentonita Al	Bentonita Mg	Bentonita Volcangel	Caolin	Kerolita	Palygel	SPLF
% Agua	64,15	65,10	63,96	62,93	60,34	63,59	62,87	63,34
% Sólidos	35,85	34,90	36,04	37,07	39,66	36,41	37,13	36,66
J/gK	2,997	3,020	3,026	2,961	2,963	2,907	2,911	3,106

Tabla 51.Productos inorgánicos. Calor específico en función de sus porcentajes de agua y arcilla en peloides extemporáneos

	Avicel PH -101	PLANTO BALT	Turba molida
% Agua	60,85	71,37	66,22
% Sólidos	39,15	28,63	33,78
J/gK	3,099	3,352	3,155

Tabla 52. Productos orgánicos. Calor específico en función de sus porcentajes de agua y materiales en peloides extemporáneos

De acuerdo con Carretero & Pozo³⁰⁶, Ferrand & Yvon³⁰⁷ y Legido et al.³⁰⁸, estos datos indican que la relación entre el calor específico y el contenido en agua depende de la estructura mineralógica y los minerales que pueden incluir moléculas de agua en su espacio interlamilar como la montmorillonita y la saponita o en sus canales como la sepiolita, que presentan valores más elevados de c_p que los que carecen de estas características estructurales.

Los valores del calor específico obtenidos, están en el orden de los que presentan Cara et al.³⁰⁹ para cuatro pastas preparadas con bentonitas y una proporción del 64 a 60% de agua que muestran valores entre 2,98 y 3,18 J/gK.

Similares resultados muestran Veniale et al.³¹⁰ con peloides madurados por diferentes procedimientos y con similares cantidades de agua.

En la tabla 53 exponemos el calor específico de los peloides de los centros termales ya citados calculada con la formula incluida por Armijo³¹¹, a partir de las figuras de Prát & Brozek³¹² en función de su concentración en agua y cenizas.

	Agua %	Cenizas%	Calor específico J/gK
Archena	74,64	23,31	3,407
Arnedillo	31,43	64,50	1,902
Caldas de Bohí	56,69	22,73	2,949
El Raposo	39,59	53,23	2,217
Lo Pagán	34,32	56,16	2,033
Thalasia	59,93	35,80	2,924
Terdax	46,13	50,24	2,440
Copahue	56,22	16,01	2,861

Tabla 53 .Calor específico calculado de peloides

En la bibliografía hemos encontrado el trabajo de Knorst-Fouran et al.³¹³ que estudia la influencia de la dilución sobre las propiedades termofísicas del peloide TERDAX®, en el que miden el calor específico de este producto mediante un calorímetro Setaram BT 2.15, basado en el principio de Calvet, con control de temperatura. Encontraron que el calor específico de este peloide era de 2,322 Jg⁻¹K⁻¹, solamente un 5% inferior al obtenido por cálculo con la fórmula anteriormente citada³¹¹.

Utilizando el mismo criterio hemos calculado el calor específico de los peloides extemporáneos preparados, en función de sus contenidos de agua y cenizas (Tabla 54 y 55).

	ATOX	Bentonita Al	Bentonita Mg	Bentonita Volcangel	Caolin	Kerolita	Palygel	SPLF
% Agua	64,15	65,10	63,96	62,93	60,34	63,59	62,87	63,34
% Sólidos	33,55	32,68	33,92	35,20	35,32	34,17	33,52	33,63
J/gK	3,062	3,094	3,055	3,020	2,938	3,043	3,021	3,036

Tabla 54.Productos inorgánicos. Calor específico en función de agua y cenizas

	Avicel PH -101	PLANTO BALT	Turba molida
% Agua	60,85	71,37	66,22
% Sólidos	0,00	0,70	15,26
J/gK	3,040	3,347	3,165

Tabla 55. Productos orgánicos. Calor específico en función de agua y cenizas

Si comparamos los resultados del calor específico de los productos inorgánicos y orgánicos calculados aplicando la fórmula [1] (pág. 146) y la de Armijo³¹¹ y obtenemos su diferencia en porcentaje, tendremos los datos incluidos en la Tablas 56 y 57.

	ATOX	Bentonita Al	Bentonita Mg	Bentonita Volcangel	Caolin	Kerolita	Palygel	SPLF
Fórmula[1]	2,997	3,020	3,026	2,961	2,963	2,907	2,911	3,106
Armijo³¹¹	3,062	3,094	3,055	3,020	2,938	3,043	3,021	3,036
%	2,2	2,4	0,9	1,9	1,1	2,3	3,8	-2,3

Tabla 56.Productos inorgánicos. Calor específico en J/gK según las fórmulas [1] y Armijo, y % de diferencia

	Avicel PH -101	PLANTO BALT	Turba molida
Fórmula[1]	3,099	3,352	3,155
Armijo³¹¹	3,040	3,347	3,165
%	-1,9	-0,1	-0,3

Tabla 57. Productos orgánicos. Calor específico en J/gK según las fórmulas [1] y Armijo, y % de diferencia

El porcentaje de diferencia entre los valores calculados utilizando las fórmulas citadas solo alcanza el 3,8 %, en el caso del Palygel, estando las demás por debajo de este valor, esto nos permite utilizar la ecuación que calcula el calor específico a partir de los datos del análisis centesimal.

Por otra parte, si se utiliza la ecuación [1] (pág. 146) para calcular el calor específico de unos hipotéticos peloides preparados con los productos objeto de esta memoria, que tuvieran la misma composición en agua y sólidos que los peloides de los centros termales españoles y extranjeros considerados, tendríamos los siguientes resultados Tabla 58 y 59.

	Valor	ATOX	Bentonita Al	Bentonita Mg	Bentonita Volcangel	Caolin	Kerolita	Palygel	SPLF
Archena	3,408	3,409	3,403	3,432	3,412	3,430	3,406	3,381	3,495
Arnedillo	1,902	1,918	1,902	1,986	1,929	1,980	1,910	1,838	2,173
Caldas Bohí	2,949	2,751	2,741	2,794	2,758	2,790	2,746	2,700	2,912
El Raposo	2,217	2,187	2,173	2,247	2,197	2,242	2,180	2,117	2,411
Lo Pagán	2,033	2,013	1,978	2,078	2,024	2,073	2,006	1,937	2,257
Thalasia	2,924	2,845	2,835	2,885	2,851	2,881	2,840	2,797	2,995
Terdax	2,440	2,403	2,390	2,456	2,411	2,451	2,396	2,340	2,603
Copahue	2,861	2,735	2,725	2,779	2,742	2,775	2,730	2,684	2,898

Tabla 58. Productos inorgánicos. Calor específico en J/gK de peloides de centros termales españoles y extranjeros preparados con los productos objeto de estudio

	Valor	Avicel PH -101	PLANTO BALT	Turba molida
Archena	3,408	3,534	3,504	3,471
Arnedillo	1,902	2,287	2,199	2,101
Caldas Bohí	2,949	2,984	2,928	2,866
El Raposo	2,217	2,512	2,434	2,348
Lo Pagán	2,033	2,367	2,282	2,188
Thalasia	2,924	3,062	3,010	2,952
Terdax	2,440	2,693	2,623	2,546
Copahue	2,861	2,971	2,915	2,852

Tabla 59. Productos orgánicos. Calor específico en J/gK de peloides de centros termales españoles y extranjeros preparados con los productos objeto de estudio

A la vista de estos resultados podríamos decir que, desde el punto de vista del calor específico, podríamos preparar peloides con los materiales estudiados, que manteniendo su porcentaje de agua, tuvieran valores similares a los de los centros termales. Los datos nos indican que los valores de c_p están dentro de un $\pm 10\%$ de los que tienen los peloides de los centros termales, con excepción de algunos productos orgánicos, en cursiva.

El calor específico de un peloide aumenta con el contenido en agua del mismo. En el Gráfico 84 se muestran las líneas que indican la variación lineal, calculadas mediante la ecuación [1], que presentan los peloides preparados con los diferentes productos cuando se varía su contenido en agua desde 30 a 60 %.

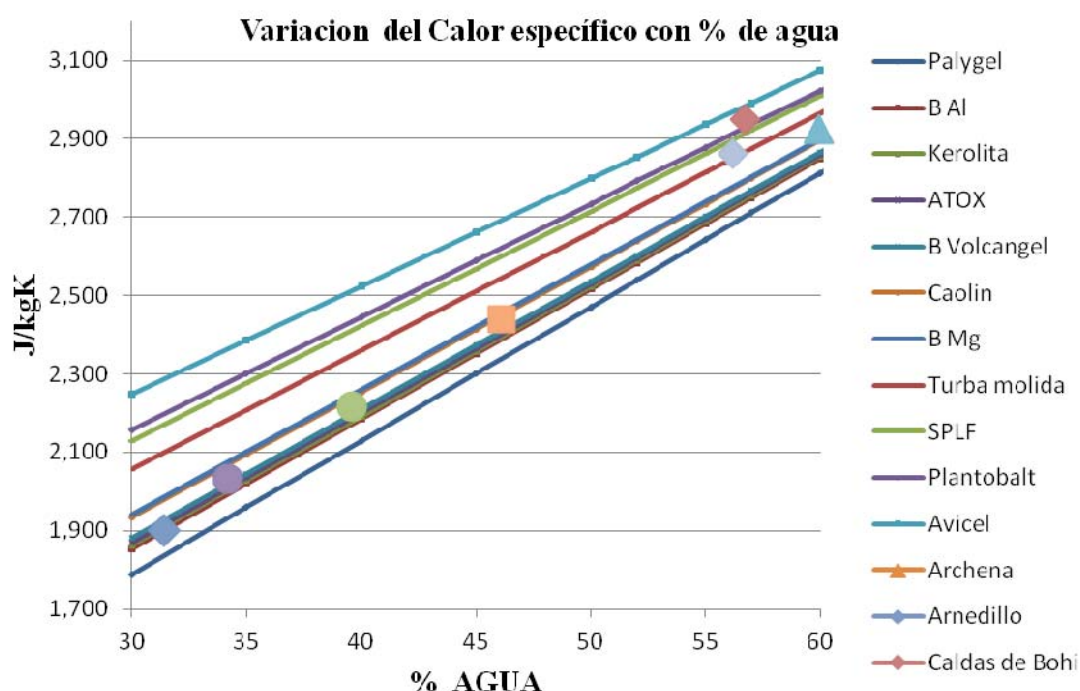


Gráfico 84. Variación del calor específico de los extemporáneos con el % de agua

También en este gráfico se han superpuesto los valores de los calores específicos de los Centros termales españoles y extranjeros, todos podrían ser preparados con algunos de los productos estudiados sin modificar su contenido en agua.

Teniendo en cuenta que el calor específico de una mezcla es la suma de los calores específicos de los componentes, se pueden fabricar peloides con las características de uno dado mediante mezclas de componentes sólidos en diferentes proporciones. Como ejemplo utilizamos un peloides basado en mezclas de los productos Avicel PH101 y Palygel, uno orgánico y otro inorgánico, pero ambos incluidos en farmacopeas. Para distintos contenidos en agua el calor específico aumenta al aumentar el % de Avicel y disminuir el de Palygel, así se podría preparar el peloides tipo Terdax, con un 45 % de agua, con un 25 % de Avicel y un 30% de Palygel; y otro tipo Copahue, con un 55 % de agua y un 32 % de Avicel y un 13% de Palygel. Lo mismo ocurre con los otros peloides españoles. Gráfico 85.

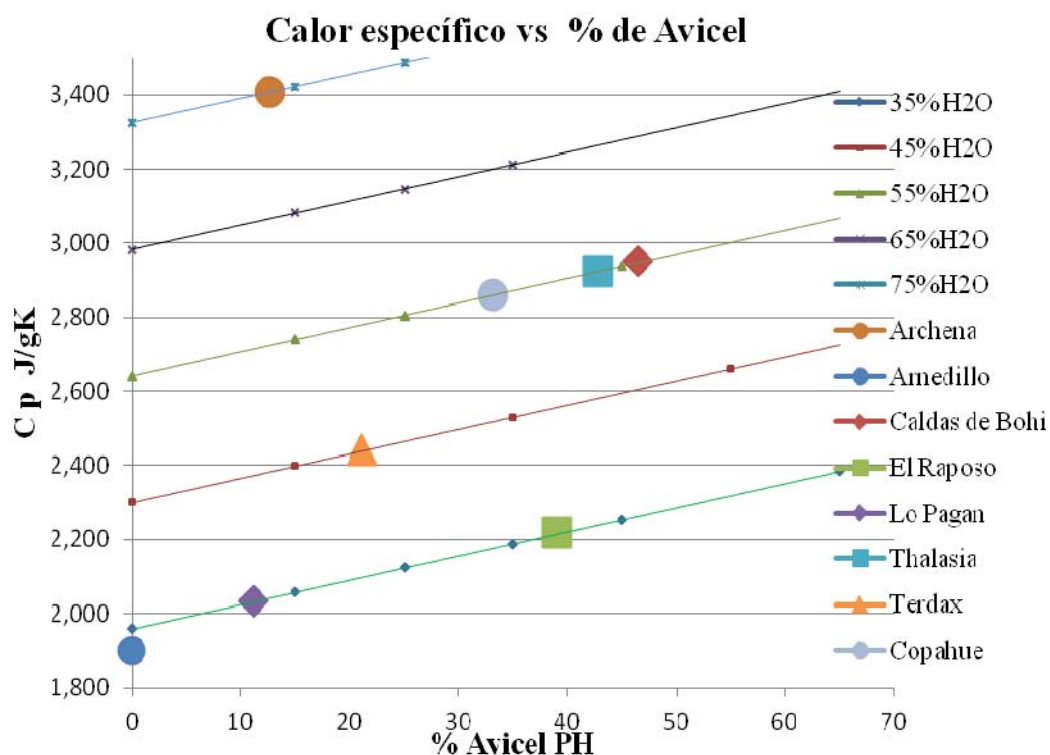


Gráfico 85. Variación del calor específico de peloides al modificar su composición en agua y en proporción de producto sólidos

En relación con las *curvas de enfriamiento* cuyos resultados hemos mostrado en forma de gráficos (véase págs. 93 a 99), se ha confeccionado las Tablas 60 y 61 en base a los tiempos de relajación crecientes, de donde podemos deducir que salvo en el caso del Caolín (7,1 min) y del Palygel (10 min), el comportamiento de las arcillas objeto de estudio es muy similar, variando este parámetro entre los 8,7 minutos de la Bentonita Volcangel y los 9,9 min en la Bentonita alumínica.

	Tiempo de relajación (min)
Caolín	7,1
Bentonita Volcangel	8,7
Kerolita	8,8
ATOX	9,3
Bentonita Mg	9,5
SPLF	9,5
Bentonita Al	9,9
Palygel	10,0

Tabla 60. Tiempos de relajación crecientes de productos inorgánicos

Estos valores del tiempo de relajación los hace unas dos veces y media más lentos que el agua destilada que presenta, en una experiencia realizada en las mismas condiciones un tiempo de relajación de 3,84 minutos (Tabla 29, pág. 100).

La curva del agua destilada (Gráfico 48, pág. 100), realizada en idénticas condiciones que los otros productos, para comparar sus comportamientos; muestra un tiempo de inercia cero, la disminución de la temperatura comienza inmediatamente de ponerse en contacto con el foco frío y la velocidad de enfriamiento es más rápida, poniéndose de manifiesto la acción modificadora que ejercen las fases sólidas en la cesión de calor.

Los tiempos de inercia salvo en el caso de la Kerolita y el Palygel son pequeños, inferiores a 0,6 minutos (36 segundos) (Tabla 27, pág. 97). El Palygel muestra los tiempos de inercia y relajación más elevados de todos los productos, este comportamiento puede asociarse a su estructura fibrosa.

	Tiempo de relajación (min)
Turba molida	7,8
Avicel PH 101	10,0
PLANTOBALT	10,4

Tabla 61. Tiempos de relajación crecientes de productos orgánicos

En relación de los productos orgánicos estudiados tienen tiempos de relajación similares a los inorgánicos más lentos, la turba molida al tener un tiempo de relajación muy pequeño indica la presencia de contaminantes inorgánicos, estando el resultado en consonancia con su alto contenido en agua y cenizas, un 39,37% (Tabla 9, pág. 83). Los

tiempos de relajación de Avicel y PLANTOBALT, están acordes con su composición centesimal en donde el contenido en cenizas, material inorgánico, era mínimo.

Los productos orgánicos con tiempos de relajación más largos, justifican la existencia de peloides hechos con turbas y también la posibilidad de realizar mezclas de materiales inorgánicos con orgánicos para conseguir velocidades de enfriamiento y calores específicos adecuados a su uso como agentes termoterápicos.

Teniendo en cuenta estos datos en un peloide que se aplicara a 45 °C, su temperatura al llegar al tiempo de relajación sería de 39,31 °C, es decir, habría disminuido su temperatura en un 63% en unos 9 a 10 minutos y que en tres veces su tiempo de relajación habría alcanzado una temperatura de 36,4 °C, temperatura del usuario y ya dejaría de ser útil su acción termoterápica. Esto indica que estos peloides, actuando con un gradiente inicial de temperatura de 9 grados (45 a 36) alcanzarán la temperatura final de 36 °C en tiempos que oscilan entre 21 y 30 minutos.

En un trabajo en el que estudian la velocidad de enfriamiento de diferentes arcillas, indican que para tres productos preparados con muy diferentes porcentajes de agua y para un salto térmico entre 60 y 37 °C la secuencia de enfriamiento es:

Bentonita Mg>Bentonita Al>Sepiolita

En los peloides extemporáneos preparados de nuestra memoria, con un porcentaje de agua de alrededor del 60%, las dos bentonitas se comportan de igual manera que indican los autores citados³⁰⁸.

En los Graficos 49 a 59 (págs. 101 a 106) de la *textura instrumental* se aprecia la diferencia de respuesta a la prueba de penetración entre los productos inorgánicos y los orgánicos, los primeros muestran unos gráficos muy similares entre si y su aspecto se asemeja a los considerados normales en este tipo de pruebas (Grafico 1, pág. 40). En el caso de las turbas sus gráficos no presentan el pico negativo correspondiente a la adhesividad y el pico positivo del segundo ciclo es muy apuntado y con muy poca área bajo su curva.

Esto puede explicarse por el tipo de partículas de estos productos, filamentosas y muy largas con respecto a los inorgánicos, que con una menor superficie específica no se adhieren a la sonda y no ofrecen resistencia a su penetración en el segundo ciclo.

El Avicel PH 101, aunque orgánico, presenta un gráfico similar a los inorgánicos, su tamaño de partícula tiene una D [4:3] de 50,7 µm, mayor que el de los productos inorgánicos, pero sin alcanzar el de las turbas, pero su uniformidad es la mejor de todos los productos estudiados y esta característica junto con su superficie específica (Tablas 10 y 12, págs. 87 y 89) puede acercar su comportamiento al de los inorgánicos.

Por otra parte, en los Gráficos 60 a 70 (págs.. 107 a 112) que recogen las curvas de la *variación de la dureza y adhesividad* con el aumento de la concentración de agua en los peloides extemporáneos, son todas exponenciales decrecientes, salvo la de los productos orgánicos PLANTOBALT y Turba molida que son polinómicas debido al distinto comportamiento de estos productos al realizar las pruebas de textura.

Para estudiar el comportamiento de la dureza y adhesividad hemos reordenado la Tabla 34 (pág. 122) poniendo los productos en orden creciente de su humedad de referencia, x_r , aquella necesaria para conseguir una dureza de 700 g. Tabla 62.

	x_r (%)
Caolin	33,0
Kerolita	48,6
Bentonita Al	49,5
Bentonita Mg	55,0
Bentonita Volcangel	59,4
Palygel	60,1
Avicel PH	60,2
ATOX	61,2
SPLF	62,0

Tabla 62. Valores de x_r , para una Dureza de referencia $H_r = 700$ g

Hay cinco productos que necesitan una mayor humedad de referencia cercana al 60%, SPLF, ATOX, Avicel PH-101, Palygel y bentonita Volcangel. Un segundo grupo de materiales; bentonita Mg, bentonita Al y kerolita, que necesitan una humedad de referencia cercana al 50 % y el caolín que alcanza la misma dureza solo con el 33% de contenido en agua. Podemos interpretar estos datos en función de su contenido en agua, el caolín adquiere la dureza con un bajo contenido, esta propiedad puede hacerle útil en aplicaciones cosméticas, y los productos con altos valores del parámetro x_r podrán ser utilizados para preparar peloides que deban aportar altos niveles de calor, por su mayor contenido en agua, pero manteniendo la dureza.

Reordenando la Tabla 34 en función creciente de la Humedad de semitransición para la dureza, x_{sH} , obtendremos, la Tabla 63.

Fijándonos en el porcentaje de agua que hay que añadir para disminuir la dureza de un producto a la mitad, comprobamos que es el Avicel PH-101 el que necesita solo un 2,5%, semejante a la Kerolita; cuatro productos caolín, SPLF, bentonita Al y Palygel, necesitan un porcentaje cercano al 3%, y ATOX y bentonita Volcangel necesitan el doble de agua que los anteriores. Con el valor de este parámetro podemos tener una indicación cuantitativa de qué cantidad de agua disminuye la dureza de cada producto o que producto nos proporcionara un peloide más estable, en cuanto a su dureza, cuando ocurren variaciones en su composición en agua.

	$x_{sH}(\%)$
Avicel PH	2,50
Kerolita	2,72
Caolin	3,02
SPLF	3,03
Bentonita Al	3,38
Palygel	3,42
Bentonita Mg	4,49
Bentonita Volcangel	6,36
ATOX	6,43

Tabla 63. Clasificación en función de Humedad de semitransición, x_{sH} , para la dureza

Reordenando la Tabla 34 en función creciente de su A_r . adhesividad de referencia obtendremos, la Tabla 64.

	A_r gs
Avicel PH	2673,1
Caolin	4838,8
Palygel	5428,4
SPLF	6752,8
Kerolita	7701,6
ATOX	7872,1
Bentonita Mg	8192,5
Bentonita Volcangel	8764,3
Bentonita Al	8853,4

Tabla 64. Clasificación en función de la Adhesividad de referencia, A_r

Para una misma dureza del peloide, los productos que darán preparados mas adhesivos serán la bentonita Al, bentonita Volcangel, bentonita Mg y ATOX, cuatro esmectitas, en este caso parece que la estructura del mineral se relaciona con esta propiedad. Buscaremos valores altos de este parámetro cuando se necesite un peloide que se acomode al sujeto, por ejemplo, en la aplicación en articulaciones; y valores más pequeños cuando se necesite que el producto no se le adhiera demasiado al usuario, como ocurre en los casos en que se quieran utilizar para dar masajes con el peloide.

Tambien, a partir de la Tabla 34, se obtiene la Tabla 65 que muestra los productos colocados en orden creciente del parámetro Humedad de semitransición para la adhesividad, x_{sA} . En ella se pone de manifiesto que ATOX y bentonita Volcangel, dos esmectitas, necesitan aumentar hasta un 6 % el contenido de agua para disminuir su adhesividad a la mitad, mientras que kerolita, Avicel PH-101, bentonita Al y caolín necesitan solo la mitad.

	x_{sA} (%)
Kerolita	2,92
Avicel PH	3,36
Bentonita Al	3,37
Caolin	3,42
Bentonita Mg	4,20
SPLF	4,59
Palygel	4,62
Bentonita Volcangel	5,97
ATOX	6,91

Tabla 65. Clasificación en función de la Humedad de semitransición para la adhesividad, x_s

El conocimiento de estos parámetros permite saber que productos disminuirán más fácilmente su adhesividad, al necesitar menores aumentos de su contenido en agua para rebajarla.

Si utilizamos los datos sobre los parámetros de textura de los peloides de los centros termales españoles y extranjeros, incluidos en la Tabla 66 clasificados en orden creciente de su dureza, vemos como son los de Lo Pagán y El Raposo los que presentan valores más elevados de dureza y adhesividad, la utilización de estos productos así lo había establecido empíricamente.

	Agua %	Dureza g	Adhesividad gs
Copahue	56.22	44.0	416,76
Thalasia	59,93	45,3	548,30
Archena	74.64	132	2491,71
Terdax	46.13	138	2645,92
Caldas de Bohí	56.69	263	3284,18
Arnedillo	31.43	462	4692,63
Lo Pagán	34.32	461	6966,70
El Raposo	39.59	394	7102,00

Tabla 66. Dureza y adhesividad de los peloides de centros termales españoles y extranjeros

En el caso del parámetros cohesión que no se puede expresar mediante una ecuación exponencial, en la Tabla 67 hemos comparado el valor medio de este parámetro, ordenado en forma creciente, con su granulometría expresada por el valor de su percentil 50, D_v 50 μ m.

	Cohesion	Tamaño
	Media	Dv 50 μm
PLANTOBALT	0,383	288
Turba molida	0,419	68,4
Avicel	0,419	43,9
Caolín	0,712	14,9
Palygel	0,814	11,2
Kerolita	0,884	21,6
Bentonita Volcangel	0,907	10,2
Bentonita Mg	0,925	10,3
SPLF	0,929	11,5
ATOX	0,936	11,2
Bentonita Al	0,959	9,49

Tabla 67. Cohesión y tamaño de partícula

Se puede comprobar que de forma general que la cohesión es mayor cuanto más finas son las partículas del producto. En el caso de las arcillas cuando se les añade agua, esta se distribuye alrededor de las partículas, si la cantidad de agua es pequeña las arcillas se cubren con capas de agua originándose una masa con cierta cohesión, ésta débil fuerza de cohesión entre los agregados permite que las partículas no deslicen unas sobre otras y esta propiedad es la base de la industria cerámica, utilizándose también para aplicar la arcilla sobre la piel de una persona, con fines terapéuticos o estético.

Si la concentración de agua presente disminuye, provoca una menor movilidad de los enlaces llegando a la rotura de la pasta arcillosa, al aumentar la cantidad de agua el distanciamiento de las partículas provoca una pérdida de cohesión y la pasta se comporta como un líquido más o menos viscoso³¹⁴.

A partir de estos datos, de los calores específicos de los productos objeto de estudio en esta memoria y de las curvas de enfriamiento de los peloides preparados con ellos podemos calcular las características de un peloide que deba cumplir algunos requisitos previos de textura y termalidad.

En la Tabla 68 presentamos un ejemplo de cómo elegir el componente sólido de un peloide que presente las mismas características de textura y termalidad, que las de un peloide utilizado en un centro termal tomado como modelo (Archena), este peloide tiene una dureza medida de 132 g. (Tabla 66, pág. 155). En la primera columna se muestra el nombre del peloide y de los diferentes productos estudiados en la memoria; en la segunda, se incluye el porcentaje de agua que necesitarían los productos para alcanzar esta dureza. Se calcula sustituyendo el valor de Y ([3], pág.43) por 132 g en la ecuación de cada producto (Tabla 30, pág. 113) y calculando el correspondiente valor de x .

	H ₂ O (%)	c _p (J/gK)	t _r (min)	Minerales	Hinchabilidad
Archena	74,64	3,407	9,9	esmectita	
ATOX	76,65	3,408	11,11	esmectita	30
Bentonita Al	57,70	2,774	8,77	esmectita	11,5
Bentonita Mg	65,79	3,084	9,77	esmectita	12
Bentonita Volcangel	74,68	3,348	10,32	esmectita	30
Caolín	40,23	2,262	4,73	caolinita	5
Kerolita	55,17	2,695	7,63	estevensita	5,5
Palygel	68,30	3,096	10,86	paligorskita	9,5
SPLF	69,26	3,279	10,39	sepiolita	40
Avicel	65,05	3,214	8,34	celulosa	9,5

Tabla 68. Parámetros de textura instrumental y termalidad de los productos

Según estos datos podríamos preparar un peloide con esta dureza con todos los productos estudiados, aunque con diferentes cantidades de agua, destacando el bajo porcentaje de agua que necesita el caolín y el elevado del ATOX superior incluso al del peloide modelo.

La tercera columna está formada por los valores del calor específico de un peloide extemporáneo que tuviera el porcentaje de agua indicado en la anterior columna, calculadas mediante la fórmula [1] (pág. 146). El del peloide modelo se calculó mediante la fórmula de Armijo³¹¹, que hemos visto no significa importantes diferencias. Hemos difuminado en gris el valor de aquellos productos cuyo resultado está fuera del $\pm 5\%$ del valor del modelo.

Sólo tres productos cumplen esta condición ATOX, Bentonita Volcangel y SPLF; los diferentes calores específicos de estos productos modifican el del agua que se encuentra en concentraciones diferentes.

La cuarta columna incluye el tiempo de relajación de cada peloide extemporáneo preparado, corregido para el porcentaje de agua indicado en la segunda columna. Solo dos Peloides los preparados con Bentonita Volcangel y SPLF tiene un valor del parámetro t_r dentro del $\pm 5\%$ del valor del modelo, medido directamente. Esto nos indica que ambos productos cederán la misma cantidad de calor a la misma velocidad, lentamente.

Estos dos peloides están formados por minerales distintos, la Bentonita Volcangel por esmectita principalmente y el SPLF por sepiolita, en el caso de la primera coincide con el componente de la fase sólida del peloide modelo.

A la hora de preparar el peloide ambos productos Bentonita Volcangel y SPLF colaborarán muy eficazmente ya que ambos presentan un índice de hinchabilidad elevado que facilitará la humectación y sorción de agua.

Hemos visto como podemos buscar la fase sólida más adecuada para remedar un peloide empleado en centro termal o conseguir uno, con unas características térmicas y texturales adecuadas a la aplicación requerida para conseguir los resultados terapéuticos deseados.

CONCLUSIONES

1. De la revisión bibliográfica realizada de los trabajos de los últimos 15 años sobre peloterapia, se concluye que varios grupos de investigación han aportado conocimientos que demuestran sus acciones antiinflamatorias, condroprotectoras e inmunológicas que se atribuyen a su actividad termoterápica, composición química y a la sorción de sustancias minerales y orgánicas resultantes del proceso de maduración.
2. La acción termoterápica de los peloides se basa en un proceso irreversible de transporte de calor, basado en un gradiente de temperatura, que genera un flujo térmico, que se trasmite por conducción, su proceso de enfriamiento sigue la ley de Newton. Las ecuaciones experimentales que la rigen, corresponden al fenómeno físico general de enfriamiento de un cuerpo y sus parámetros sirven para caracterizar al producto. Hemos utilizado parámetro tiempo de relajación (t_r), obtenido de las curvas de enfriamiento para clasificar térmicamente los peloides.
3. Del estudio físico-químico sobre la textura de los peloides, podemos deducir su posible comportamiento al aplicarlo sobre la piel del usuario, y por tanto, se puede deducir su tolerancia. Utilizamos la dureza, adhesividad, cohesión y elasticidad; parámetros de la textura instrumental, para caracterizar el peloide.
4. Para el estudio de la variación de la textura de un peloide con su contenido en agua, y caracterizar este proceso, hemos deducido y se propone el uso de cuatro parámetros: humedad de referencia, humedad de semitransición para la dureza, adhesividad de referencia y humedad de semitransición para la adhesividad.
5. Con los once productos estudiados, solos o combinados, que pueden utilizarse como fase sólida para preparación de peloides, se pueden obtener resultados desde el punto de vista de la cesión de calor y la textura instrumental, similares a los de Centros Termales españoles y extranjeros.
6. La utilización de productos comerciales, algunos incluidos en farmacopeas, garantiza una constancia de composición, anteriormente no asegurada, una

trazabilidad de sus componentes, una garantía de calidad y sobre todo, la posibilidad de preparar peloides específicos con unas características que resulten seña de identidad de cada Centro Termal.

7. El conocimiento de la composición fisicoquímica de las aguas mineromedicinales y de las características de las posibles fases sólidas, permitirían la preparación de peloides extemporáneos personalizados, idóneos a las necesidades de cada usuario, incrementando así, su eficacia terapéutica y aumentando el valor añadido.

NOTAS

1. Aguilar F, Azua, Capdevilla, Cardenal S, Coroleu, Fernández et al. Peloterapia. En: Cardenal L, editor. Diccionario Terminológico de Ciencias Médicas 2ª ed. Barcelona: Salvat, 1926. p.772.
2. San Roman J. Peloides. En: San Roman J. Hidrología Médica. Barcelona: Salvat, 1945. p 119-120.
3. Maraver F. Antecedentes históricos de la Peloterapia. An Hidrol Med. 2006;1:17-42.
4. Porlezza C. Considerazione sui fanghi terapeutici (peloidi). Thermae. 1965;2(2-3): 6-57.
5. Lewis J. Semi-solid bath media or “peloids”. Archives of Medical Hydrology.1933;8:181.
6. Société Internationale d’Hydrologie Médicale. Decisions prises au cours de la Session 1949. Proceedings of the IVe Conférence Scientifique Internationale de Dax; 1949 Oct 13-16; Dax: Imp. Larrat, 1949. p 156-157.
7. Counilh P. What type of system should there be for thermal muds? Proceedings of the 3rd Symposium on Thermal Mud in Europe; 2004 Nov 25–27; Dax: p. 39–40.
8. Oficina Nacional de Normalización (NC). Norma cubana NC XX: Peloides. Especificaciones. La Habana: 1998. p. 1-10
9. Syndicat national des médecins des stations thermales, marines et climatique de France. Guide des bonnes pratiques thermales. Press Therm Climat. 2004;141: 101-144.
10. Rogozian B, Mikhailova N. Experience of mud Therapy in SpA Station ANAPA. Proceedings of the 3rd Symposium on Thermal Mud in Europe; 2004 Nov 25–27; Dax: p. 30–31.
11. de Michele D, Giacomino M, Untura M, Belderrain A. Efectos sistémicos de los fangos minerales. Revisión de la literatura de los últimos 10 años, An Hidrol Med. 2006;1:135–142.
12. Armijo F, Corvillo I, Aguilera L, Maraver F. Situación de la peloterapia en Europa. Bol Soc Esp Hidrol Med. 2005;20(2): 48-50.
13. Gomes C, Carretero MI, Pozo M, Maraver F, Cantista P, Armijo F, et al. Peloids and pelotherapy: Historical evolution, classification and glossary. Appl Clay Sci. 2013; 75-76:28-38.
14. Maraver F. Antecedentes históricos de la utilización de los peloides y situación actual. In: Legido JL, Mourelle ML. Investigaciones en el ámbito Iberoamericano sobre Peloides Termale. Vigo: Universidad Vigo, 2008. p 3-27.
15. Société Internationale d’Hydrologie Médicale. Decisions prises au cours de la Session 1949. Proceedings of the IVe Conférence Scientifique Internationale de Dax; 1949 Oct 13-16; Dax, France. Imp. Larrat, 1949. 156-157.

16. Gomes C, Carretero MI, Pozo M, Maraver F, Cantista P, Armijo F, et al. Peloids and pelotherapy: Historical evolution, classification and glossary. *Appl Clay Sci.* 2013; 75-76:28-38.
17. Armijo F. Propiedades térmicas de los peloides. *Bol Soc Esp Hidrol Med.* 1991;6(3):151–158.
18. Glasstone S. *Tratado de Químico Física.* Madrid: Aguilar, 1961. p 1180.
19. Armijo F. Estructura del agua líquida: repercusión en sus propiedades físicas. *Bol. Soc. Esp. Hidrol. Med.* 1986; 1(1): 15-20.
20. Armijo F. Textura y granulometría de Peloides. In: Legido JL, Mourelle ML. *Investigaciones en el ámbito Iberoamericano sobre Peloides Termales.* Vigo: Universidad Vigo, 2008. p 115-128.
21. Carretero MI. Clay minerals and their beneficial effects upon human health: a review. *Appl Clay Sci.* 2002; 21(3-4):155-163.
22. Gomes C, Silva JB. Minerals and clay minerals in medical geology, *Appl Clay Sci.* 2007; 36(1-3):4-21.
23. Carretero MI, Pozo M. *Mineralogía aplicada: salud.* Madrid: Thomson. 2007.
24. Gomes C. Naturotherapies based on minerals. *Geomaterials.* 2013;3:1-14.
25. Tateo F, Ravaglioli A, Andreoli C, Bonina F, Coiro V, Degetto S, et al. The in-vitro percutaneous migration of chemical elements from a thermal mud for healing use. *Appl Clay Sci.* 2009;44(1-2):83-94.
26. Carretero MI, Pozo M, Martin-Rubi JA, Pozo E, Maraver F. Mobility of elements in interaction between artificial sweat and peloids used in Spanish spa. *Appl Clay Sci.* 2010;48(3):506-515.
27. Maraver F, Sánchez-Quevedo MC, Crespo PV, Campos A, San Martín J. Microscopía electrónica analítica del material orgánico de las aguas sulfuradas. *Bol Soc Esp Hidrol Méd.* 1987;2(3):133-135.
28. Teixeira F, Maraver F, Crespo PV, Campos A. Estudo microanalítico da materia orgânica de águas sulfúreas protuguesas e espanholas. *Publicações do Instituto de Climatologia e Hidrologia da Universidade de Coimbra.* 1996;34:1-5.
29. Curri SB, Bombardelli E, Grossi F. Observations on organic components of thermal mud: morphohistochemical and biochemical studies on lipid components of mud of the Terme dei Papi (Laghetto del Bagnaccio, Viterbo), Chemical bases of the interpretation of biological and therapeutic actions of thermal mud. *Clin Ter.* 1997;148:637-54.
30. Tolomio C, Ceschi-Berrini C, Moschin E, Galzigna L. Colonization by diatoms and antirheumatic activity of thermal mud. *Cell Biochem Funct.* 1999 Mar;17(1):29-33.
31. Nissenbaum A, Rullkötter J, Yechieli Y. Are the curative properties of ‘black mud’ from the Dead Sea due to the presence of bitumen (asphalt) or other types of organic matter?. *Environ Geochem Health.* 2002;24(4):327-335.
32. Odabasi E, Gul H, Macit E, Turan M, Yildiz O. Lipophilic components of different therapeutic mud species. *J Altern Complement Med.* 2007 Dec;13(10):1115-8.

33. Torrella F. La sulfuraria de Baños de Montemayor (Cáceres): características morfológicas y funcionales de la comunidad microbiana constituyente. *An Hidrol Med.* 2006;1:61-78.
34. Tserenpil, Sh., Dolman, G., Voronkov, M.G. (2010) Organic matters in healing muds from Mongolia. *Appl Clay Sci.* 2010;49(1-2):55-63.
35. Kim JH, Lee J, Lee HB, Shin JH, Kim EK. Water-retentive and anti-inflammatory properties of organic and inorganic substances from Korean sea mud. *Nat Prod Commun.* 2010 Mar;5(3):395-8.
36. Suárez M, González P, Domínguez R, Bravo A, Melián C, Pérez M, Herrera I, Blanco D, Hernández R, Fagundo JR. Identification of organic compounds in San Diego de los Baños Peloid (Pinar del Río, Cuba). *J Altern Complement Med.* 2011 Feb;17(2):155-65.
37. Galzigna L, Moretto C, Lalli A. Physical and biochemical changes of thermal mud after maturation. *Biomed Pharmacother.* 1996;50(6-7):306-8.
38. Galzigna L, Bettero A, Bellometti S. La maturation de la boue thermale et sa mesure. Première partie. *Press Therm Clim.* 1999;136(1);23-6.
39. Galzigna L, Bettero A, Bellometti S. La maturation de la boue thermale et sa mesure. Deuxième partie. *Press Therm Clim.* 1999;136(1);27-30.
40. Sanchez CJ, Parras J, Carretero MI. The effect of maturation upon the mineralogical and physicochemical properties of illite-smectite clays for pelotherapy. *Clay Minerals.* 2002;37:457-464.
41. Veniale F, Barberis E, Carcangiu G, Morandi N, Setti M, Tamanini M, et al. Formulation of muds for pelotherapy: effects of “maturation” by different mineral waters. *Appl Clay Sci.* 2004 Jun;25(3-4):135-148.
42. Carretero MI, Pozo M, Sánchez C, Garcia FJ, Medina JA, Bernabé JM. Comparison of saponite and montmorillonite behaviour during static and stirring maturation with sea water for pelotherapy, *Appl Clay Sci.* 2007 Apr;36(1-3):161-173.
43. Carretero MI. Efecto de la maduración sobre las arcillas empleadas en peloterapia. In: Legido JL, Mourelle ML. *Investigaciones en el ámbito Iberoamericano sobre Peloides Termale*. Vigo: Universidad Vigo, 2008. p 95-108.
44. Gámiz E, Fernández-González MV, Párraga J, Delgado R. Maduración de peloides. Influencia sobre la fase mineral. In: Legido JL, Mourelle ML. *Investigaciones en el ámbito Iberoamericano sobre Peloides Termale*. Vigo: Universidad Vigo, 2008. p 191-203.
45. Gámiz E, Martín-García JM, Fernández-González MV, Delgado G, Delgado R. (2009) Influence of water type and maduration time on the propieties of kaolinite-saponite peloids, *Appl Clay Sci.* 2009 Sep;46(1):117-123.
46. Delgado R, Fernández-González MV, Gámiz E, Martín-García JM, Delgado G. Evolución de la ultramicofábrica de los peloides en el proceso de maduración. In: Maraver F, Carretero MI. *Libro de resúmenes del II Congreso Iberoamericano de Peloides*. Madrid: CERSA, 2010. p 41-42.

47. Fernández-González MV. Proceso de maduración de peloides con fase líquida de las principales aguas minerales y mineromedicinales de la provincia de Granada [tesis]. Granada: Universidad Granada, 2010.
48. Fernández-González MV, Martín-García JM, Delgado G, Párraga J, Delgado R. A study of the chemical, mineralogical and physicochemical properties of peloids prepared with two medicinal mineral waters from Lanjarón Spa (Granada, Spain). *Appl Clay Sci.* 2013 Aug; 80-81: 107-116.
49. Fernández-González MV, Martín-García JM, Delgado G, Párraga J, Carretero MI, Delgado R. Una aproximación al establecimiento de los tiempos óptimos de maduración en peloides. *Proceedings of the 3rd Iberoamerican Congress of Peloids*; 2013 Nov 1–7; Ponta Delgada, São Miguel, Açores, pp. 127-131.
50. Fernández-González MV, Maraver F, Martín-García JM, Delgado G, Párraga J, Delgado R. ¿Son los peloides un nuevo sistema de interrelaciones líquido-sólido? El caso de un peloide artificial fabricado con agua de capuchina (Lanjarón, Granada). *Proceedings of the 3rd Iberoamerican Congress of Peloids*; 2013 Nov 1–7; Ponta Delgada, São Miguel, Açores, pp. 351–354.
51. San Martín J. Peloides en general: Características físicas, efectos biológicos e indicaciones terapéuticas. In: Armijo M, San Martín J. *Curas Balnearias y Climáticas. Talasoterapia y Helioterapia*. Madrid: Universidad Complutense, 1994. p 315-331.
52. Pastor JM. Termoterapia superficial. In: Martínez M, Pastor JM, Sendra F. *Manual de Medicina Física*. Madrid: Harcourt Brace, 1998. p 91-104.
53. Mourelle L, Meijide R, Legido JL, Medina C. Termoterapia. In: Mourelle L, Meijide R, Legido JL, Medina C. *Curso de termalismo: peloides termales*. Vigo: Universidade de Vigo, 2008. p. 35-48.
54. Fernández-Lao C, Cantarero I, Garcia JF, Arroyo M. Termoterapia. In: Albornoz M, Meroño J. *Procedimientos generales de fisioterapia* Barcelona: Elsevier, 2012. p. 53-65.
55. Roques CF. Mud therapy and health. *Proceedings of the 3rd Symposium on Thermal Muds in Europe*; 2004 Nov 25–27; Dax: p. 75–77.
56. Fioravanti A, Cantarini L, Guidelli GM, Galeazzi M. Mechanisms of action of spa therapies in rheumatic diseases: what scientific evidence is there? *Rheumatol Int.* 2011 Jan;31(1):1-8.
57. Syndicat national des médecins des stations thermales, marines et climatique de France. *Guide des bonnes pratiques thermales*. Press Therm Climat. 2004;141: 101-144.
58. Tabone W. Therapeutic thermal muds: a brief overview of french practices. *Proceedings of the 3rd Symposium on Thermal Muds in Europe*; 2004 Nov 25–27; Dax: p. 10-15.
59. Beer AM, Fetaj S, Lange U. [Peloid therapy : An overview of the empirical status and evidence of mud therapy.]. *Z Rheumatol.* 2013 Aug;72(6):581-9.
60. Giacomino MI, de Michele DF. [Is mud an anti-inflammatory?]. *An Med Interna.* 2007 Jul;24(7):352-3.

61. Harari M, Dramsdahl E, Shany S, Baumfeld Y, Ingber A, Novack V, Sukenik S. Increased vitamin D serum levels correlate with clinical improvement of rheumatic diseases after Dead Sea climatotherapy. *Isr Med Assoc J*. 2011 Apr;13(4):212-5.
62. Katz U, Shoenfeld Y, Zakin V, Sherer Y, Sukenik S. Scientific evidence of the therapeutic effects of dead sea treatments: a systematic review. *Semin Arthritis Rheum*. 2012 Oct;42(2):186-200.
63. Meijide R, Mourelle ML. Peloides en las enfermedades del aparato locomotor. In: Legido JL, Mourelle ML. *Investigaciones en el ámbito Iberoamericano sobre Peloides Termales*. Vigo: Universidad Vigo, 2008. p 277-290.
64. Bellometti S, Cecchetti M, Lalli A, Galzigna L. Mud pack treatment increases serum antioxidant defenses in osteoarthrosic patients. *Biomed Pharmacother*. 1996;50(1):37.
65. Bellometti S, Giannini S, Sartori L, Crepaldi G. Cytokine levels in osteoarthrosis patients undergoing mud bath therapy. *IntJ Clin Pharmacol Res*. 1997;17(4):149-53.
66. Bellometti S, Cecchetti M, Galzigna L. Mud pack therapy in osteoarthrosis. Changes in serum levels of chondrocyte markers. *Clin Chim Acta*. 1997 Dec 10;268(1-2):101-6.
67. Bellometti S, Galzigna L. Serum levels of a prostaglandin and a leukotriene after thermal mud pack therapy. *J Investig Med*. 1998 Apr;46(4):140-5.
68. Bellometti S, Poletto M, Gregotti C, Richelmi P, Bertè F. Mud bath therapy influences nitric oxide, myeloperoxidase and glutathione peroxidase serum levels in arthritic patients. *Int J Clin Pharmacol Res*. 2000;20(3-4):69-80.
69. Bellometti S, Bertè F, Richelmi P, Tassoni T, Galzigna L. Bone remodelling in osteoarthrosic subjects undergoing a physical exercise program. *Clin Chim Acta*. 2002 Nov;325(1-2):97-104.
70. Bellometti S, Galzigna L, Richelmi P, Gregotti C, Bertè F. Both serum receptors of tumor necrosis factor are influenced by mud pack treatment in osteoarthrotic patients. *Int J Tissue React*. 2002;24(2):57-64.
71. Bellometti S, Richelmi P, Tassoni T, Bertè F. Production of matrix metalloproteinases and their inhibitors in osteoarthritic patients undergoing mud bath therapy. *Int J Clin Pharmacol Res*. 2005;25(2):77-94.
72. Bellometti S, Gallotti C, Pacileo G, Rota A, Tenconi MT. Evaluation of outcomes in SPA-treated osteoarthrosic patients. *J Prev Med Hyg*. 2007 Mar;48(1):1-4.
73. Benedetti S, Canino C, Tonti G, Medda V, Calcaterra P, Nappi G, Salaffi F, Canestrari F. Biomarkers of oxidation, inflammation and cartilage degradation in osteoarthritis patients undergoing sulfur-based spa therapies. *Clin Biochem*. 2010 Aug;43(12):973-8.
74. Bostan B, Sen U, Güneş T, Sahin SA, Sen C, Erdem M, Erkorkmaz U. Comparison of intra-articular hyaluronic acid injections and mud-pack therapy in the treatment of knee osteoarthritis. *Acta Orthop Traumatol Turc*. 2010;44(1):42-7.

75. Cantarini L, Leo G, Giannitti C, Cevenini G, Barberini P, Fioravanti A. Therapeutic effect of spa therapy and short wave therapy in knee osteoarthritis: a randomized, single blind, controlled trial. *Rheumatol Int.* 2007 Apr;27(6):523-9.
76. Caraglia M, Beninati S, Giuberti G, D'Alessandro AM, Lentini A, Abbruzzese A, Bove G, Landolfi F, Rossi F, Lampa E, Costantino M. Alternative therapy of earth elements increases the chondroprotective effects of chondroitin sulfate in mice. *Exp Mol Med.* 2005 Oct 31;37(5):476-81.
77. Ceccarelli F, Perricone C, Alessandri C, Modesti M, Iagnocco A, Croia C, Di Franco M, Valesini G. Exploratory data analysis on the effects of non pharmacological treatment for knee osteoarthritis. *Clin Exp Rheumatol.* 2010 Mar-Apr;28(2):250-3.
78. Costantino M. [Sulphur mud-bath treatment n osteoarthritis: therapeutic activity and efficiency the quality of life]. *Clin Ter.* 2006 Nov-Dec;157(6):525-9.
79. Costantino M, Filippelli A. [Knee osteoarthritis and SPA therapy: assessment of joint function and quality of life]. *Clin Ter.* 2011;162(2):e51-7.
80. Costantino M, Filippelli A, Quenau P, Nicolas JP, Coiro V. [Sulphur mineral water and SPA therapy in osteoarthritis]. *Therapie.* 2012 Jan-Feb;67(1):43-8.
81. Cutović M, Jović S, Konstantinović L, Lazović M, Jovanović T, Vesović V. [The effects of balneotherapy on knee osteoarthritis]. *Med Pregl.* 2006;59 Suppl 1:47-50.
82. Elkayam O, Wigler I, Tishler M, Rosenblum I, Caspi D, Segal R, Fishel B, Yaron M. Effect of spa therapy in Tiberias on patients with rheumatoid arthritis and osteoarthritis. *J Rheumatol.* 1991 Dec;18(12):1799-803.
83. Espejo-Antúnez L, Cardero-Durán MA, Garrido-Ardila EM, Torres-Piles S, Caro-Puértolas B. Clinical effectiveness of mud pack therapy in knee osteoarthritis. *Rheumatology (Oxford).* 2013 Apr;52(4):659-68.
84. Espejo Antúnez L, Caro Puértolas B, Ibáñez Burgos B, Porto Payán JM, Torres Piles ST. Effects of mud therapy on perceived pain and quality of life related to health in patients with knee osteoarthritis. *Reumatol Clin.* 2013 May-Jun;9(3):156-60.
85. Evcik D, Kavuncu V, Yeter A, Yigit I. The efficacy of balneotherapy and mud-pack therapy in patients with knee osteoarthritis. *Joint Bone Spine.* 2007 Jan;74(1):60-5.
86. Fioravanti A, Bisogno S, Nerucci F, Cicero MR, Locunsolo S, Marcolongo R. [Evaluation of the efficacy and tolerance of radioactive fango therapy in gonarthrosis. Comparative study versus short wave therapy]. *Minerva Med.* 2000 Nov-Dec;91(11-12):291-8.
87. Fioravanti A, Valenti M, Altobelli E, Di Orio F, Nappi G, Crisanti A, Cantarini L, Marcolongo R. Clinical efficacy and cost-effectiveness evidence of spa therapy in osteoarthritis. The results of "Naiade" Italian Project. *Panminerva Med.* 2003 Sep;45(3):211-7.

88. Fioravanti A, Iacoponi F, Bellisai B, Cantarini L, Galeazzi M. Short- and long-term effects of spa therapy in knee osteoarthritis. *Am J Phys Med Rehabil*. 2010 Feb;89(2):125-32.
89. Fioravanti A, Cantarini L, Bacarelli MR, de Lalla A, Ceccatelli L, Bardi P. Effects of spa therapy on serum leptin and adiponectin levels in patients with knee osteoarthritis. *Rheumatol Int*. 2011 Jul;31(7):879-82.
90. Fioravanti A, Tenti S, Giannitti C, Fortunati NA, Galeazzi M. Short- and long-term effects of mud-bath treatment on hand osteoarthritis: a randomized clinical trial. *Int J Biometeorol*. 2013 Jan 14.
91. Flusser D, Abu-Shakra M, Friger M, Codish S, Sukenik S. Therapy with mud compresses for knee osteoarthritis: comparison of natural mud preparations with mineral-depleted mud. *J Clin Rheumatol*. 2002 Aug;8(4):197-203.
92. Forestier R, Françon A. Crenobalneotherapy for limb osteoarthritis: systematic literature review and methodological analysis. *Joint Bone Spine*. 2008 Mar;75(2):138-48.
93. Forestier R, Desfour H, Tessier JM, Françon A, Foote AM, Genty C, Rolland C, Roques CF, Bosson JL. Spa therapy in the treatment of knee osteoarthritis: a large randomised multicentre trial. *Ann Rheum Dis*. 2010 Apr;69(4):660-5.
94. Fraioli A, Serio A, Mennuni G, Ceccarelli F, Petraccia L, Fontana M, Grassi M, Valesini G. A study on the efficacy of treatment with mud packs and baths with Sillene mineral water (Chianciano Spa Italy) in patients suffering from knee osteoarthritis. *Rheumatol Int*. 2011 Oct;31(10):1333-40.
95. Grassi M, Lucchetta MC, Rini GB, Raffa S. [Fangothrapy in chronic degenerative rheumatic diseases]. *Clin Ter*. 2003 Jan-Feb;154(1):45-8.
96. Güngen G, Ardic F, Findıkoğlu G, Rota S. The effect of mud pack therapy on serum YKL-40 and hsCRP levels in patients with knee osteoarthritis. *Rheumatol Int*. 2012 May;32(5):1235-44.
97. Jokić A, Sremcević N, Karagülle Z, Pekmezović T, Davidović V. Oxidative stress, hemoglobin content, superoxide dismutase and catalase activity influenced by sulphur baths and mud packs in patients with osteoarthritis. *Vojnosanit Pregl*. 2010 Jul;67(7):573-8.
98. Mahboob N, Sousan K, Shirzad A, Amir G, Mohammad V, Reza M, Mansour VA, Hadi V. The efficacy of a topical gel prepared using Lake Urmia mud in patients with knee osteoarthritis. *J Altern Complement Med*. 2009 Nov;15(11):1239-42.
99. Odabasi E, Turan M, Erdem H, Tekbas F. Does mud pack treatment have any chemical effect? A randomized controlled clinical study. *J Altern Complement Med*. 2008 Jun;14(5):559-65.
100. Pizzoferrato A, Garzia I, Cenni E, Pratelli L, Tarabusi C. [Beta-endorphin and stress hormones in patients affected by osteoarthritis undergoing thermal mud therapy]. *Minerva Med*. 2000 Oct;91(10):239-45.

101. Sarsan A, Akkaya N, Ozgen M, Yildiz N, Atalay NS, Ardic F. Comparing the efficacy of mature mud pack and hot pack treatments for knee osteoarthritis. *J Back Musculoskelet Rehabil.* 2012;25(3):193-9.
102. Tefner IK, Gaál R, Koroknai A, Ráthonyi A, Gáti T, Monduk P, Kiss E, Kovács C, Bálint G, Bender T. The effect of Neydharting mud-pack therapy on knee osteoarthritis: a randomized, controlled, double-blind follow-up pilot study. *Rheumatol Int.* 2013 Oct;33(10):2569-76.
103. Untura M, de Michele D, Giacomino M, Belderrain A. Niveles plasmáticos de interleukina 1- β , cortisol ,17- β estradiol y esg tras fangoterapia y fisioterapia en mujeres posmenopáusicas con artrosis. *An Hidrol Med.* 2007;2:65-74.
104. Vaht M, Birkenfeldt R, Ubner M. An evaluation of the effect of differing lengths of spa therapy upon patients with osteoarthritis (OA). *Complement Ther Clin Pract.* 2008 Feb;14(1):60-4.
105. Verhagen A, Bierma-Zeinstras S, Lambeck J, Cardoso JR, de Bie R, Boers M, de Vet HC. Balneotherapy for osteoarthritis. A cochrane review. *J Rheumatol.* 2008 Jun;35(6):1118-23.
106. Wigler I, Elkayam O, Paran D, Yaron M. Spa therapy for gonarthrosis: a prospective study. *Rheumatol Int.* 1995;15(2):65-8.
107. Zivná H, Maric L, Gradosová I, Svejtkovská K, Hubená S, Zivný P. The effect of mud-bath therapy on bone status in rats during adjuvant subchronic arthritis. *Acta Medica (Hradec Kralove).* 2012;55(3):133-7.
108. Britschka ZM, Teodoro WR, Velosa AP, de Mello SB. The efficacy of Brazilian black mud treatment in chronic experimental arthritis. *Rheumatol Int.* 2007 Nov;28(1):39-45.
109. Codish S, Abu-Shakra M, Flusser D, Friger M, Sukenik S. Mud compress therapy for the hands of patients with rheumatoid arthritis. *Rheumatol Int.* 2005 Jan;25(1):49-54.
110. Cozzi F, Carrara M, Sfriso P, Todesco S, Cima L. Anti-inflammatory effect of mud-bath applications on adjuvant arthritis in rats. *Clin Exp Rheumatol.* 2004 Nov-Dec;22(6):763-6.
111. Elkayam O, Wigler I, Tishler M, Rosenblum I, Caspi D, Segal R, Fishel B, Yaron M. Effect of spa therapy in Tiberias on patients with rheumatoid arthritis and osteoarthritis. *J Rheumatol.* 1991 Dec;18(12):1799-803.
112. Elkayam O, Ophir J, Brener S, Paran D, Wigler I, Efron D, Even-Paz Z, Politi Y, Yaron M. Immediate and delayed effects of treatment at the Dead Sea in patients with psoriatic arthritis. *Rheumatol Int.* 2000;19(3):77-82.
113. Sukenik S, Buskila D, Neumann L, Kleiner-Baumgarten A, Zimlichman S, Horowitz J. Sulphur bath and mud pack treatment for rheumatoid arthritis at the Dead Sea area. *Ann Rheum Dis.* 1990 Feb;49(2):99-102.
114. Sukenik S, Buskila D, Neumann L, Kleiner-Baumgarten A. Mud pack therapy in rheumatoid arthritis. *Clin Rheumatol.* 1992 Jun;11(2):243-7.
115. Sukenik S, Giryas H, Halevy S, Neumann L, Flusser D, Buskila D. Treatment of psoriatic arthritis at the Dead Sea. *J Rheumatol.* 1994 Jul;21(7):1305-9.

116. Bellometti S, Galzigna L. Function of the hypothalamic adrenal axis in patients with fibromyalgia syndrome undergoing mud-pack treatment. *Int J Clin Pharmacol Res.* 1999;19(1):27-33.
117. Buskila D, Abu-Shakra M, Neumann L, Odes L, Shneider E, Flusser D, Sukenik S. Balneotherapy for fibromyalgia at the Dead Sea. *Rheumatol Int.* 2001 Apr;20(3):105-8.
118. Fioravanti A, Perpignano G, Tirri G, Cardinale G, Gianniti C, Lanza CE, Loi A, Tirri E, Sfriso P, Cozzi F. Effects of mud-bath treatment on fibromyalgia patients: a randomized clinical trial. *Rheumatol Int.* 2007 Oct;27(12):1157-61.
119. Fraioli A, Grassi M, Mennuni G, Geraci A, Petraccia L, Fontana M, Conte S, Serio A. Clinical researches on the efficacy of spa therapy in fibromyalgia. A systematic review. *Ann Ist Super Sanita.* 2013;49(2):219-29.
120. Giannitti C, Bellisai B, Iacoponi F, Petraglia A, Fioravanti A. [New evidences on spa therapy in fibromyalgia]. *Clin Ter.* 2008 Sep-Oct;159(5):377-80.
121. Guidelli GM, Tenti S, De Nobili E, Fioravanti A. Fibromyalgia syndrome and spa therapy: myth or reality? *Clin Med Insights Arthritis Musculoskelet Disord.* 2012;5:19-26.
122. Barnatskiĭ VV. [Effects of radon and peloid therapy on functional condition and quality of life in patients with seronegative spondyloarthritis]. *Vopr Kurortol Fizioter Lech Fiz Kult.* 2005 May-Jun;(3):26-30.
123. Barnatskiĭ VV. [Peloid therapy in various temperature modes in rehabilitation of patients with seronegative spondylarthritis]. *Vopr Kurortol Fizioter Lech Fiz Kult.* 2007 Mar-Apr;(2):7-12.
124. Ciprian L, Lo Nigro A, Rizzo M, Gava A, Ramonda R, Punzi L, Cozzi F. The effects of combined spa therapy and rehabilitation on patients with ankylosing spondylitis being treated with TNF inhibitors. *Rheumatol Int.* 2013 Jan;33(1):241-5.
125. Cozzi F, Podswiadek M, Cardinale G, Oliviero F, Dani L, Sfriso P, Punzi L. Mud-bath treatment in spondylitis associated with inflammatory bowel disease—a pilot randomised clinical trial. *Joint Bone Spine.* 2007 Oct;74(5):436-9.
126. Constant F, Collin JF, Guillemin F, Boulangé M. Effectiveness of spa therapy in chronic low back pain: a randomized clinical trial. *J Rheumatol.* 1995 Jul;22(7):1315-20.
127. Constant F, Guillemin F, Collin JF, Boulangé M. Use of spa therapy to improve the quality of life of chronic low back pain patients. *Med Care.* 1998 Sep;36(9):1309-14.
128. Strauss-Blasche G, Ekmekcioglu C, Vacariu G, Melchart H, Fialka-Moser V, Marktl W. Contribution of individual spa therapies in the treatment of chronic pain. *Clin J Pain.* 2002 Sep-Oct;18(5):302-9.
129. Carabelli A, De Bernardi di Valserra G, De Bernardi di Valserra M, Tripodi S, Bellotti E, Pozzi R, Campiglia C, Arcangeli P. [Effect of thermal mud baths on normal, dry and seborrheic skin]. *Clin Ter.* 1998 Jul-Aug;149(4):271-5.

130. Grether-Beck S, Mühlberg K, Brenden H, Felsner I, Brynjólfssdóttir A, Einarsson S, Krutmann J. Bioactive molecules from the Blue Lagoon: in vitro and in vivo assessment of silica mud and microalgae extracts for their effects on skin barrier function and prevention of skin ageing. *Exp Dermatol*. 2008 Sep;17(9):771-9.
131. Halevy S, Sukenik S. Different modalities of spa therapy for skin diseases at the Dead Sea area. *Arch Dermatol*. 1998 Nov;134(11):1416-20.
132. Matz H, Orion E, Wolf R. Balneotherapy in dermatology. *Dermatol Ther*. 2003;16(2):132-40.
133. Mourelle ML, Meijide R. Peloides en dermatología y dermocosmética termal. Actualidad de sus mecanismos de acción. In: Legido JL, Mourelle ML. *Investigaciones en el ámbito Iberoamericano sobre Peloides Termales*. Vigo: Universidad Vigo, 2008. p 51-60.
134. Riyaz N, Arakkal FR. Spa therapy in dermatology. *Indian J Dermatol Venereol Leprol*. 2011 Mar-Apr;77(2):128-34.
135. Costantino M, Lampa E. [Psoriasis and mud bath therapy: clinical-experimental study]. *Clin Ter*. 2005 Jul-Aug;156(4):145-9.
136. Delfino M, Russo N, Migliaccio G, Carraturo N. [Experimental study on efficacy of thermal muds of Ischia Island combined with balneotherapy in the treatment of psoriasis vulgaris with plaques]. *Clin Ter*. 2003 May-Jun;154(3):167-71.
137. Elkayam O, Ophir J, Brener S, Paran D, Wigler I, Efron D, Even-Paz Z, Politi Y, Yaron M. Immediate and delayed effects of treatment at the Dead Sea in patients with psoriatic arthritis. *Rheumatol Int*. 2000;19(3):77-82.
138. Katz U, Shoenfeld Y, Zakin V, Sherer Y, Sukenik S. Scientific evidence of the therapeutic effects of dead sea treatments: a systematic review. *Semin Arthritis Rheum*. 2012 Oct;42(2):186-200.
139. Mazzulla S, Chimenti R, Sesti S, De Stefano S, Morrone M, Martino G. [Effect of sulphurous Bioglea on psoriasis]. *Clin Ter*. 2004 Nov-Dec;155(11-12):499-504.
140. Ubogui J, Rodríguez-Lupo L, Fico seco H, Sevinsky L, Kien K, Stengel F. Terapéutica no convencional de la Psoriasis en las termas de Copahue (Neuquén Argentina). Experiencia preliminar. *Arch Arg Dermatol*. 1991;41:25-39.
141. Ubogui J, Stengel FM, Kien MC, Sevinsky L, Rodríguez Lupo L. Thermalism in Argentina. Alternative or complementary dermatologic therapy. *Arch Dermatol*. 1998 Nov;134(11):1411-2.
142. Ubogui J, Roma A, Garvier V, García F, Perrotta G, Monasterio A. Seguimiento clínico de pacientes con psoriasis En las Termas de Copahue (Neuquén - Argentina). *An Hidrol Med*. 2007;2:75-84.
143. Artymuk NV, Kira EF, Kondratieva TA. Intravaginal gel prepared from Dead Sea peloid for treating luteal-phase defect. *Int J Gynaecol Obstet*. 2010 Jan;108(1):72-3.
144. Beer AM, Fetaj S, Lange U. [Peloid therapy : An overview of the empirical status and evidence of mud therapy.]. *Z Rheumatol*. 2013 Apr 11.

145. Rondanelli M, Opizzi A, Perna S, Faliva MA, Buonocore D, Pezzoni G, Michelotti A, Marchetti R, Marzatico F. [Significant two-weeks clinical efficacy of an association between Massaciuccoli peat and sodium chloride water of Undulna Thermae measured on gynoid lipodystrophy in a group of overweight female]. *Ann Ig.* 2012 Sep-Oct;24(5):369-78.
146. Balaban IE, Ponomarenko GN. [Peloid interference therapy of patients with chronic obstructive bronchitis in health resort]. *Vopr Kurortol Fizioter Lech Fiz Kult.* 2002 Nov-Dec;(6):11-4.
147. Tsiodras S, Drogari-Apiranthitou M, Pilichos K, Leventakos K, Kelesidis T, Buitrago MJ, Petrikos G, Panayiotides I. An unusual cutaneous tumor: African histoplasmosis following mudbaths: case report and review. *Am J Trop Med Hyg.* 2012 Feb;86(2):261-3.
148. Tomeo M. Fundamentos de química técnica. Químico-Física de procesos industriales. Barcelona: Labor, 1969. p580
149. Glasstone S. Tratado de Químico Física. Madrid: Aguilar, 1961. p 1180.
150. Díaz-Peña M, Roig A. Química Física. Madrid: Alhambra, 1975. p 1404.
151. Groot SR. Termodinámica de los procesos irreversibles. Madrid: Alhambra, 1968. p 268.
152. Groot SR. Termodinámica de los procesos irreversibles. Madrid: Alhambra, 1968. p 268.
153. Wei J. Irreversible Thermodynamics in Engineering. *Ind. Eng. Chem.*, 1966;58(10):55–60.
154. Cabrera J. Introducción a la física teórica. Mecánica y Termodinámica. Zaragoza: Librería General, 1958. p 485.
155. Nashchokin VV. Engineering Thermodynamics and Heat Transfer. Moscú: Mir Publisher, 1979.
156. Cabrera J. Introducción a la física teórica. Mecánica y Termodinámica. Zaragoza: Librería General, 1958. p 485.
157. Armijo F, Armijo O. Curva de enfriamiento de los Peloides españoles - Propiedades térmicas. *An Hidrol Med.* 2006;1:97-110.
158. Armijo O. Estudio de los peloides españoles [tesis]. Madrid: Universidad Complutense, 2007.
159. Maraver F, Armijo O, Armijo F. Los peloides españoles: en la Cátedra de Hidrología Médica. En: Cendrero A, Gómez J, Fernández PL, Quindós LS et al (Coord.). Contribuciones científicas en memoria del Profesor Dr. Jesús Soto Torres. Santander: Universidad de Cantabria, 2008: 97-110.
160. Iñiguez JM. Curso de Matemáticas – Tomo I. Zaragoza: Librería General, 1959: 576.
161. Cabrera J. Introducción a la física teórica. Mecánica y Termodinámica. Zaragoza: Librería General, 1958. p 485.
162. Cabrera J. Introducción a la física teórica. Mecánica y Termodinámica. Zaragoza: Librería General, 1958. p 485.

163. Cabrera J. Introducción a la física teórica. Mecánica y Termodinámica. Zaragoza: Librería General, 1958. p 485.
164. Glasstone S. Tratado de Química Física. Madrid: Aguilar, 1961. p 1180.
165. Gailhanou H, van Miltenburg JC, Rogez J, Olives J, Amouric M, Gaucher EC, Blanc P. Thermodynamic properties of anhydrous smectite MX-80, illite IMt-2 and mixed-layer illite–smectite ISCz-1 as determined by calorimetric methods. Part I: Heat capacities, heat contents and entropies. *Geochim Cosmochim Acta*. 2007; 71(22): 5463-5473.
166. van Miltenburg JC, van den Berg GJK, van Bommel MJ. Construction of an adiabatic calorimeter. Measurements of the molal heat capacity of synthetic sapphire and of n heptane. *J Chem Thermodyn*. 1997;19:1129–1137.
167. van Miltenburg JC, van Genderen ACG, van den Berg GJK. Design improvements in adiabatic calorimetry. The heat capacity of cholesterol between 10 and 425 K. *Thermochim Acta*. 1998;319: 151–162.
168. Cabrera J. Introducción a la física teórica. Mecánica y Termodinámica. Zaragoza: Librería General, 1958. p 485.
169. Diccionario de la Real Academia Española. Madrid: RAE, 2001. [consultado 12-11-2013]: Disponible en: <http://lema.rae.es/drae/?val=Textura>
170. Diccionario de términos científicos y técnicos. Barcelona: Planeta, 1988.
171. Inform white paper: A Basic Guide to Particle Characterization. Malvern. 2012. [consultado 12-11-2013]: Disponible en: [http://golik.co.il/Data/ABasicGuidtoParticleCharacterization\(2\)_1962085150.pdf](http://golik.co.il/Data/ABasicGuidtoParticleCharacterization(2)_1962085150.pdf)
172. Garcia-Romero E, Suarez M. On the chemical composition of sepiolite and palygorskite. *Clay Clay Miner*. 2010;58(1): 1-20.
173. Roudot A. Reología y análisis de la textura de los alimentos. Zaragoza: Editorial Acribia SA, 2004.
174. Díaz-Peña M, Roig A. Química Física. Madrid: Alhambra, 1975. p 1404.
175. Sahin S, Sumnu SG. Propiedades físicas de los alimentos. Zaragoza: Editorial Acribia SS, 2006.
176. Armijo F, Maraver F. Granulometría y textura de los Peloides españoles. *An Hidrol Med*. 2006;1:79-96.
177. Armijo O. Estudio de los peloides Españoles [tesis]. Madrid: Universidad Complutense, 2007.
178. Gomes C, Carretero MI, Pozo M, Maraver F, Cantista P, Armijo F, et al. Peloids and pelotherapy: Historical evolution, classification and glossary. *Appl Clay Sci*. 2013; 75-76:28-38.
179. Pozo M, Carretero MI, Maraver F, Pozo E, Gómez I, Armijo F, Martín Rubí JA. Composition and physical-physicochemical properties of peloids used in Spanish spas: a comparative study. *Appl Clay Sci*. 2013 Sep; 83-84, 270-279.
180. Szczesniak AS. Classification of textural characteristics. *J Food Sci*. 1963; 28: 981-985.
181. Armijo F, Armijo O. Propiedades físicas de los Peloides españoles. *An Hidrol Med*. 2006;1:43-53.

182. Maraver F, Armijo F. Estudio de los Peloides terapéuticos españoles. Proceedings of the XXIX Congreso Internacional de la S.I.Th.; 1993 Dic 6-12; La Habana, Cuba. La Habana; 1993. p. 34.
183. Armijo F, Maraver F. Granulometría y textura de los Peloides españoles. An Hidrol Med. 2006;1:79-96.
184. Armijo O. Estudio de los peloides Españoles [tesis]. Madrid: Universidad Complutense, 2007.
185. Armijo F. Textura y granulometría de Peloides. In: Legido JL, Mourelle ML. Investigaciones en el ámbito Iberoamericano sobre Peloides Termales. Vigo: Universidad Vigo, 2008. p 115-128.
186. Maraver F, Armijo O, Armijo F. Los peloides españoles: en la Cátedra de Hidrología Médica. In: Cendrero A, Gómez J, Fernandez PL, Quindos LS, Ródenas C, Sainz C. Contribuciones científicas en memoria del profesor dr. Jesús Soto Torres. Santander : Universidad Cantabria, 2008. p. 97-110.
187. Armijo F, Corvillo I, Aguilera L, Maraver F. Variación de la textura de tres parafangos, tras sucesivas esterilizaciones térmicas, utilizados en balnearios españoles para el tratamiento de enfermedades del aparato locomotor. Proceedings of the II Congreso Iberoamericano de Peloides. Balneario de Lanjarón (Granada), 14-16 de Julio de 2010: 32-33.
188. Carretero MI, Pozo M, Pozo E, Gómez I, Armijo F, Maraver F. Caracterización física y físico-química de Peloides españoles. Estudio de su variabilidad Macla. 2010; 13: 61-62.
189. Carretero MI, Pozo M, Lejido JL, Maraver F, Armijo F, Gomez I. Caracterización mineralógica y físico-química de tres arcillas españolas para su posible uso en peloterapia. Macla. 2013; 17: 35-36.
190. Pozo M, Carretero MI, Maraver F, Pozo E, Gómez I, Armijo F, Martín Rubí JA. Composition and physical-physicochemical properties of peloids used in Spanish spas: a comparative study. Appl Clay Sci. 2013 Sep; 83-84, 270-279.
191. Szczesniak AS. Classification of textural characteristics. J Food Sci. 1963; 28: 981-985.
192. Breene WM. Application of texture profile analysis to instrumental food texture evaluation. J Texture Stud. 1975; 6: 53-82.
193. Bourne MC. Food Texture and Viscosity: Concept and Measurement. New York: Academic Press Inc, 1982.
194. Szczesniak AS. Correlating sensory with instrumental texture measurements – An overview of recent developments. J Texture Stud. 1987; 18, 1-15.
195. Borwankar R. Food texture and rheology. In: Borwankar, R., Shoemaker, C. (Eds.), Rheology of Foods. Essex: Elsevier Applied Science Publishers Ltd. 1992, 1-16.
196. Roudot A. Rhéologie et analyse de texture des aliments. Paris: Lavoisier, 2001.
197. Sahin S, Sumnu SG. Physical Properties of Foods. New York: Springer-Verlag, 2006.

198. Fry J, Hudson J. Development of a Penetrometer Test of the Gel Properties of Jam. In: Manufacturing Industries Research Association. Research Reports of the British Food. Surrey; Leatherhead, 1983:1-32.
199. Bourne, M. Texture Profile Analysis. Food Technol. 1978;32(7): 62-66 y 72.
200. Diccionario de términos científicos y técnicos. Barcelona: Planeta, 1988.
201. Roudot A. Rhéologie et analyse de texture des aliments. Paris: Lavoisier, 2001.
202. Armijo F, Corvillo I, Vázquez I, Carretero MI, Pozo M, Maraver F. Variation of the instrumental texture of peloids as a function of the water content In: Maraver F, Karagülle Z. (ed). Medica Hydrology and Balneology: environmental aspect. Madrid, Balnea; 2012;6:147-149.
203. Carretero MI. Informe del Proyecto TRACE TRA2009_0240 para la empresa: Hervideros de Cofrentes S.L. Sevilla, 30 de abril de 2012.
204. Carretero MI, Pozo M, Lejido JL, Maraver F, Armijo F, Gomez I. Caracterización mineralógica y físico-química de tres arcillas españolas para su posible uso en peloterapia. Macla. 2013; 17: 35-36.
205. Chung FH. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. III. Simultaneous determination of a set of reference intensities. J Appl Crystallogr. 1975;8:17-19.
206. Srödon J. (1984) X-ray powder diffraction identification of illitic materials. Clay Clay Miner. 1984;32:337-349.
207. Moore DM, Reynolds RC. X-ray Diffraction and the identification and Analysis of Clay Minerals, 2ª ed. Oxford and New York: Oxford University Press, 1997. p 378.
208. Brindley GW, Bish DL, Wan HM. The nature of kerolite, its relation to talc and stevensite. Mineral. Mag. 1977;41:443-452.
209. Elton NJ, Hooper JJ, Holyer VAD. An occurrence of Stevensite and Kerolite in the Devonian Crousa Gabbro at Dean Quarry, The Lizard, Cornwall, England. Clay Minerals. 1997;32(2): 241-252.
210. Alvarez F. Espectrómetros de rayos X. In: Alvarez F. Análisis químico instrumental. Madrid: Junta de Energía Nuclear, 1967. 4:1-32 p.
211. Armijo F, Armijo O. Propiedades físicas de los Peloides españoles. An Hidrol Med. 2006;1:43-53.
212. Armijo F, Maraver F. Granulometría y textura de los Peloides españoles. An Hidrol Med. 2006;1:79-96.
213. Armijo F. Textura y granulometría de Peloides. In: Legido JL, Mourelle ML. Investigaciones en el ámbito Iberoamericano sobre Peloides Termales. Vigo: Universidad Vigo, 2008. p 115-128.
214. Planz P. Particle size measurement from 0.1 to 1000 μm based on light scattering and diffraction. In: Barth HG. Modern Methods of Particle Size Analysis. New York: Wiley-Interscience Publication, 1984.
215. Iñiguez JM. Curso de Matemáticas Tomo III. Zaragoza: General, 1959. P 679.
216. Kiesskalt S. Techniques des procédés. In Winnacker K. Génie Chimique. Paris: Éditions Eyrolles, 1963.

217. Husa WJ. Pharmaceutical dispensing. Easton: Mack Pub. Co., 1966, p 903.
218. ASTM D 5890-06. 2006. Copyright ASTM International. 100 Barr Harbor Drive. PO Box C700. West Conshohocken. PA 19428-2959. United States.
219. Rambaud A, Rambaud J, Berger G, Pauvert B. Mesure et étude du comportement thermique des boues thermales. *Journal Français d'Hydrologie*. 1986;17(3): 293-302.
220. Nashchokin V. Engineerin Thermodynamics and Heat transfer. Moscú: MIR, 1979.
221. Armijo F. Propiedades térmicas de los peloides. *Bol Soc Esp Hidrol Med*. 1991;6(3):151–158.
222. Armijo F, Armijo O. Curvas de enfriamiento de los peloides españoles – propiedades térmicas. *An Hidrol Med*. 2006;1:97-110.
223. Szczesniak AS. Classification of textural characteristics. *J Food Sci*. 1963; 28: 981-985.
224. Husa WJ. Pharmaceutical dispensing. Easton: Mack Pub. Co., 1966, 903 pp.
225. Carretero MI. Informe del Proyecto TRACE TRA2009_0240 para la empresa: Hervideros de Cofrentes S.L. Sevilla, 30 de abril de 2012.
226. Carretero MI, Pozo M, Lejido JL, Maraver F, Armijo F, Gomez I. Caracterización mineralógica y físico-química de tres arcillas españolas para su posible uso en peloterapia. *Macla*. 2013; 17: 35-36.
227. Ralph J, Chau I. [Internet]. Locality, mineral & photograph [actualizado 5 junio 2013; citado 11 julio 2013]. mindat.org - the mineral and locality database. Disponible en: <http://www.mindat.org/>
228. Carretero MI, Pozo M. Mineralogía Aplicada: Salud y Medio Ambiente. Madrid: Thompson, 2007, 406 pp.
229. Millot G. La arcilla. *Investigación y Ciencia*. 1979;33:46-56.
230. San Miguel de la Cámara M. Manual de Geología. Barcelona: Marín Ed. 1958, 374 pp.
231. Déribéré M, Esme A. La bentonita. Madrid: Aguilar. 1952, 291 pp
232. Gonzalez Lopez JM Las arcillas minerales industriales: caolines, bentonitas y arcillas especiales. Zaragoza: Academia de ciencias exactas, físicas, químicas y naturales de Zaragoza, 2000, 58 pp.
233. Bell P, Wright D. Rocas y minerales. Barcelona: Omega. 1987, 192 pp
234. Adamis Z, Williams RB. Environmental health criteria 231. Bentonite, kaolin, and selected clay minerals. Geneve: WHO. 2005, 175 pp.
235. Pozo M, Casas J. Mineralogía y sedimentología del yacimiento de saponita de Yuncos (Toledo). *Estudios geol*. 1992;48: 47-65.
236. J. L. Post JL. Saponite from near ballarat, California. *Clay Clay Miner*. 1984;32(2):147-153.
237. Calvo M, Besteiro J, Sevillano, Pocovi A. Minerales de Aragón. Zaragoza: Mira editores. 1988. 142 pp.

238. Casal B, Merino J, Ruiz-Hitzky E, Gutierrez E, Alvarez A. Characterization, pillaring and catalytic properties of a saponite from Vicálvaro, Madrid, Spain. *Clay Minerals*. 1997;32: 41-54.
239. Mandarino JA, de Fourestier J. Mineral species first found in People's Republic of China. *Rocks & Minerals*. 2005; 80(2): 114-117.
240. Fernandez-Navarro L. Mineralogía. En: *Historia Natural. Tomo IV Geología*. Barcelona: Instituto Gallach. 1971.
241. Bell P, Wright D. Rocas y minerales. Barcelona: Omega. 1987, 192 pp
242. Gonzalez Lopez JM Las arcillas minerales industriales: caolines, bentonitas y arcillas especiales. Zaragoza: Academia de ciencias exactas, físicas, químicas y naturales de Zaragoza, 2000, 58 pp.
243. Carretero MI, Pozo M. Mineralogía Aplicada: Salud y Medio Ambiente. Madrid: Thompson, 2007, 406 pp.
244. Murray HH. Applied Clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Miner*. 1999;34: 39-49.
245. Millot G. La arcilla. *Investigación y Ciencia*. 1979;33:46-56.
246. Fernandez-Navarro L. Mineralogía. En: *Historia Natural. Tomo IV Geología*. Barcelona: Instituto Gallach. 1971.
247. Calvo M, Besteiro J, Sevillano, Pocovi A. Minerales de Aragón. Zaragoza: Mira editores. 1988. 142 pp.
248. Ralph J, Chau I. [Internet]. Locality, mineral & photograph [actualizado 5 junio 2013; citado 11 julio 2013]. mindat.org - the mineral and locality database. Disponible en: <http://www.mindat.org/>
249. Millot G. *Geologie des Argiles*. Paris: Masson et Cie. 1964, 425 pp.
250. Trauth N. Argiles évaporitiques dans la sédimentation carbonatée continentale et épicontinentale tertiaire. Bassins de Paris, de Mormoiron et de Salinelles (France) et du Jbel Ghassoul (Maroc). *Mémoires Sciences Géologiques – Strasbourg*. 1977;9: 1-195.
251. Jones BF. Clay mineral diagenesis in lacustrine sediments. *U. S. Geol. Surv. Bull*. 1986;1578: 291–300.
252. Badaut D, Risacher F. Authigenic smectita on diatom frustules in Bolivian saline lakes. *Geochim. Cosmochim Acta*. 1983;47: 363-375.
253. Ralph J, Chau I. [Internet]. Locality, mineral & photograph [actualizado 5 junio 2013; citado 11 julio 2013]. mindat.org - the mineral and locality database. Disponible en: <http://www.mindat.org/>
254. Velde B. *Clays and Clay minerals in natural and synthetic systems*. Amsterdam: Elsevier Scientific publishing company. 1977, 218 pp.
255. Galán E. Properties and applicatios of Palygorskite-Sepiolite Clays. *Clay Miner*. 1996;31: 443-453.
256. Galán E, Carretero MI. A new approach to compositional limits for sepiolite and palygorskite. *Clay Clay Miner*. 1999;47(4):399-409.

257. Gonzalez Lopez JM Las arcillas minerales industriales: caolines, bentonitas y arcillas especiales. Zaragoza: Academia de ciencias exactas, físicas, químicas y naturales de Zaragoza, 2000, 58 pp.
258. Carretero MI, Pozo M. Mineralogía Aplicada: Salud y Medio Ambiente. Madrid: Thompson, 2007, 406 pp.
259. Paquet H, Duplay J, Valleron-Blanc MM, Millot G. Octahedral composition of individual particles in smectite-palygorskite and smectite-sepiolite assemblages. In: Schultz LG, van Olphen E, Mumpton FA, eds. Proceedings of the International Clay Conference, Denver 1985. Bloomington-Indiana: The Clay Minerals Society. 1987, 73-77.
260. Waxweiler RJ, Zumwalde RD, Ness GO, Brown DP. A retrospective cohort mortality study of males mining and milling attapulgite clay. *Am J Ind Med.* 1988;13(3):305-15.
261. Jaurand MC, Fleury J, Monchaux G, Nebut M, Bignon J. Pleural carcinogenic potency of mineral fibers (asbestos, attapulgite) and their cytotoxicity on cultured cells. *J Natl Cancer Inst.* 1987 Oct;79(4):797-804.
262. Rödelberger K, Brückel B, Manke J, Weitowitz HJ, Pott F. Potential health risks from the use of fibrous mineral absorption granulates. *Br J Ind Med.* 1987 May;44(5):337-43.
263. Méranier JC, Davey AB. Non-asbestos fibre content of selected consumer products. *IARC Sci Publ.* 1989;(90):347-53.
264. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Human. Palygorskite (Attapulgite). In: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Human: Silica, Some Silicates, Coal Dust and para-Aramid Fibrils. Geneva: WHO-IARC. 1997, vol. 68: 245-266.
265. Wagner JC, Griffiths DM, Munday DE. Experimental studies with palygorskite dusts. *Br J Ind Med.* 1987 Nov;44(11):749-63.
266. Pott F, Dolgner R, Friedrichs KH, Huth F. The oncogenic effect of fibrous dust. Animal experiments and their relationship with human carcinogenesis (in French). *Ann Anat Pathol (Paris).* 1976 Mar-Apr;21(2):237-46.
267. Rödelberger K, Brückel B, Manke J, Weitowitz HJ, Pott F. Potential health risks from the use of fibrous mineral absorption granulates. *Br J Ind Med.* 1987 May;44(5):337-43.
268. Pott F, Ziem U, Reiffer FJ, Huth F, Ernst H, Mohr U. Carcinogenicity studies on fibres, metal compounds, and some other dusts in rats. *Exp Pathol.* 1987;32(3):129-52.
269. Bégin R, Massé S, Rola-Pleszczynski M, Geoffroy M, Martel M, Desmarais Y, Sébastien P. The lung biological activity of American attapulgite. *Environ Res.* 1987 Apr;42(2):328-39.

270. Lemaire I, Dionne PG, Nadeau D, Dunnigan J. Rat lung reactivity to natural and man-made fibrous silicates following short-term exposure. *Environ Res.* 1989Apr;48(2):193-210.
271. Fernandez-Navarro L. Mineralogía. En: *Historia Natural. Tomo IV Geología.* Barcelona: Instituto Gallach. 1971.
272. Gonzalez Lopez JM Las arcillas minerales industriales: caolines, bentonitas y arcillas especiales. Zaragoza: Academia de ciencias exactas, físicas, químicas y naturales de Zaragoza, 2000, 58 pp.
273. Carretero MI, Pozo M. *Mineralogía Aplicada: Salud y Medio Ambiente.* Madrid: Thompson, 2007, 406 pp.
274. Fernandez-Alvarez T. Superficie específica y estructura de poro de la sepiolita calentada a diferentes temperaturas. En: Serratosa JM, ed. *Anales de la Reunión Hispano Belga de minerales de la arcilla.* Madrid: CSIC. 1970, 202-209.
275. Pecharromán C, Esteban-Cubillo A, Montero I, Moya JS, Aguilar E, Santarén J, Alvarez A. Monodisperse and Corrosion-Resistant Metallic Nanoparticles Embedded into Sepiolite Particles for Optical and Magnetic Applications. *J American Ceramic Society.* 2006;89(10): 3043–3049.
276. Gonzalez Lopez JM Las arcillas minerales industriales: caolines, bentonitas y arcillas especiales. Zaragoza: Academia de ciencias exactas, físicas, químicas y naturales de Zaragoza, 2000, 58 pp.
277. Ralph J, Chau I. [Internet]. Locality, mineral & photograph [actualizado 5 junio 2013; citado 11 julio 2013]. mindat.org - the mineral and locality database. Disponible en: <http://www.mindat.org/>
278. Wagner JC, Griffiths DM, Munday DE. Experimental studies with palygorskite dusts. *Br J Ind Med.* 1987 Nov;44(11):749-63.
279. Fukuda K, Koshi K, Kohyama N, Myojo T. Biological effects of asbestos and its substitutes - fibrogenicity and carcinogenicity in mice and rats (in Japanese). *Environ Res Japan.* 1988;93: 1- 18.
280. Rödelberger K, Brückel B, Manke J, Woitowitz HJ, Pott F. Potential health risks from the use of fibrous mineral absorption granulates. *Br J Ind Med.* 1987 May;44(5):337-43.
281. McConnochie K, Bevan C, Newcombe RG, Lyons JP, Skidmore JW, Wagner JC. A study of Spanish sepiolite workers. *Thorax.* 1993 Apr;48(4):370-4.
282. Hansen K, Mossman BT. Generation of superoxide (O₂⁻) from alveolar macrophages exposed to asbestiform and nonfibrous particles. *Cancer Res.* 1987 Mar 15;47(6):1681-6.
283. Koshi K, Kohyama N, Myojo T, Fukuda K. Cell toxicity, hemolytic action and clastogenic activity of asbestos and its substitutes. *Ind Health.* 1991;29(2):37-56.
284. Santaren J, Álvarez A. Assessment of the health effects of mineral dusts. The sepiolite case. *Ind Miner.* 1994;319:101-114.
285. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Human. Sepiolite. In: *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to*

- Human: Silica, Some Silicates, Coal Dust and para-Aramid Fibrils. Geneva: WHO-IARC. 1997, vol. 68: 267-282.
286. Finar IL. Química Orgánica. Vol 1. Madrid: Editorial Alhambra. 1960, 932 pp.
 287. Hoover JE. (ed.). Remington's Pharmaceutical Sciences. Pennsylvania: Mack Publishing Company. 1970, 2074 pp.
 288. Bell P, Wright D. Rocas y minerales. Barcelona: Omega. 1987, 192 pp
 289. Ralph J, Chau I. [Internet]. Locality, mineral & photograph [actualizado 5 junio 2013; citado 11 julio 2013]. mindat.org - the mineral and locality database. Disponible en: <http://www.mindat.org/>
 290. Armijo O. Estudio de los peloides Españoles [tesis]. Madrid: Universidad Complutense, 2007.
 291. Pozo M, Carretero MI, Maraver F, Pozo E, Gómez I, Armijo F, Martín Rubí JA. Composition and physical-physicochemical properties of peloids used in Spanish spas: a comparative study. Appl Clay Sci. 2013 Sep; 83-84, 270-279.
 292. Armijo F, Morer C, Corvillo I, Maraver F. Study of the characteristics and properties of Thalsia's (Murcia) salt water peloid. Press Therm Clim. 2010;147(1):188-189.
 293. Armijo F, de Michel D, Giacomino M, Belderrain A, Corvillo I, Maraver F. Estudio de los peloides de las termas de Copahue (Neuquén-Argentina). Balnea. 2008;4:55-84.
 294. Maraver F, Armijo O, Armijo F. Los peloides españoles: en la Cátedra de Hidrología Médica. En: Cendrero A, Gómez J, Fernández PL, Quindós LS et al (Coord.). Contribuciones científicas en memoria del Profesor Dr. Jesús Soto Torres. Santander: Universidad de Cantabria, 2008: 97-110.
 295. Maraver F, Corvillo I, Aguilera L, Armijo F. Los peloides del balneario de Caldes de Boí: Estudio químico-físico, de microscopía electrónica analítica y barrido. Bol Soc Esp Hidrol Méd. 2005;20(2):43-47.
 296. Cara S, Carcangiu GF, Padalino G, Palomba M, Tamanini M. The bentonites in pelotherapy: chemical, mineralogical and technological properties of materials from Sardinia deposits (Italy). Appl Clay Sci. 2000;16(1-2):117-124.
 297. Koch D. Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cut-off walls. Appl Clay Sci. 2002; 21(1-2). 1-11.
 298. Carretero MI, Pozo M. Mineralogía Aplicada: Salud y Medio Ambiente. Madrid: Thompson, 2007, 406 pp.
 299. Newman ACD. (Ed.). Chemistry of Clay and Clay. Minerals. Mineralogical Society Monograph nº 6. London: Longman Scientific and Technica. 1987.
 300. Gailhanou H, van Miltenburg JC, Rogez J, Olives J, Amouric M, Gaucher EC, Blanc P. Thermodynamic properties of anhydrous smectite MX-80, illite IMt-2 and mixed-layer illite smectite ISCz-1 as determined by calorimetric methods. Part I: Heat capacities, heat contents and entropies. Geochim Cosmochim Ac. 2007; 71(22):5463-5473.
 301. Carretero MI. Informe del Proyecto TRACE TRA2009_0240 para la empresa: Hervideros de Cofrentes S.L. Sevilla, 30 de abril de 2012.

302. Skauge A, Fuller N, Hepler LG. Specific heats of clay minerals: sodium and calcium kaolinites, sodium and calcium montmorillonites, illite, and attapulgite. *Thermochim Acta*. 1983;61(1-2): 139-145.
303. Waples DW, Waples JS. A Review and Evaluation of Specific Heat Capacities of Rocks, Minerals, and Subsurface Fluids. Part 1: Minerals and Nonporous Rocks. *Nat Resour Res*. 2004;13(2), 97-122.
304. Engineering Tool Box. Tools and Basic Information for Design, Engineering and Construction of Technical Applications: Solids - Specific Heats - Engineering ToolBox (Cellulose). [consultado 18-11-2013]: Disponible en: www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-solids-d_154.html.
305. Nashchokin V. *Engineerin Thermodynamics and Heat transfer*. Moscú: MIR. 1979, 573 pp.
306. Carretero MI, Pozo M. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry. Part I. Excipients and medical applications. *Appl Clay Sci*. 2009;46(1):73–80.
307. Ferrand T, Yvon J. Thermal properties of clay pastes for pelotherapy. *Appl Clay Sci*. 1991;6(1):21–38.
308. Legido JL, Medina C, Mourelle ML, Carretero MI, Pozo M. Comparative study of the cooling rates of bentonite, sepiolite and common clays for their use in pelotherapy. *Appl Clay Sci*. 2007;36(1-3):148–160.
309. Cara S, Carcangiu GF, Padalino G, Palomba M, Tamanini M. The bentonites in pelotherapy: thermal properties of clay pastes from Sardinia (Italy). *Appl Clay Sci*. 2000;16(1-2):125–132.
310. Veniale F, Barberis E, Carcangiu G, Morandi N, Setti M, Tamanini M, Tessier D. Formulation of muds for pelotherapy: effects of ‘maturation’ by different mineral waters. *Appl Clay Sci*. 2004;25(3-4):135-148.
311. Armijo F. Propiedades térmicas de los peloides. *Bol Soc Esp Hidrol Med*. 1991;6(3):151–158.
312. Prát S, Brozek B. Biology and Physics of Peloids. In: Licht S. (ed.). *Medical Hydrology*, Connecticut: USA. 1963, 254-272.
313. Knorst-Fouran A, Casas LM, Legido JL, Coussine C, Bessieres D, Plantier F, Lagiere J, Dubourg K. Influence of dilution on the thermophysical properties of Dax peloid (TERDAX®). *Thermochim Acta*. 2012;539: 34-38.
314. Carretero MI, Pozo M. *Mineralogía Aplicada: Salud y Medio Ambiente*. Madrid: Thompson, 2007, 406 pp.

BIBLIOGRAFÍA

- Adamis Z, Williams RB. Environmental health criteria 231. Bentonite, kaolin, and selected clay minerals. Geneve: WHO. 2005, 175 pp.
- Aguilar F, Azua, Capdevilla, Cardenal S, Coroleu, Fernández et al. Peloterapia. En: Cardenal L, editor. Diccionario Terminológico de Ciencias Médicas 2ª ed. Barcelona: Salvat, 1926. p.772.
- Alvarez F. Espectrómetros de rayos X. In: Alvarez F. Análisis químico instrumental. Madrid: Junta de Energía Nuclear, 1967. 4:1-32 p.
- Armijo F, Armijo O. Curvas de enfriamiento de los Peloides españoles - Propiedades térmicas. An Hidrol Med. 2006;1:97-110.
- Armijo F, Armijo O. Propiedades físicas de los Peloides españoles. An Hidrol Med. 2006;1:43-53.
- Armijo F, Corvillo I, Aguilera L, Maraver F. Situación de la peloterapia en Europa. Bol Soc Esp Hidrol Med. 2005;20(2): 48-50.
- Armijo F, Corvillo I, Aguilera L, Maraver F. Variación de la textura de tres parafangos, tras sucesivas esterilizaciones térmicas, utilizados en balnearios españoles para el tratamiento de enfermedades del aparato locomotor. Proceedings of the II Congreso Iberoamericano de Peloides. Balneario de Lanjarón (Granada), 14-16 de Julio de 2010: 32-33.
- Armijo F, Corvillo I, Vázquez I, Carretero MI, Pozo M, Maraver F. Variation of the instrumental texture of peloids as a function of the water content In: Maraver F, Karagülle Z. (ed). Medica Hydrology and Balneology: environmental aspect. Madrid, Balnea; 2012;6:147-149.
- Armijo F, de Michel D, Giacomino M, Belderráin A, Corvillo I, Maraver F. Estudio de los peloides de termas de Copahue (Neuquén-Argentina). Balnea. 2008;4:55-84.
- Armijo F, Maraver F. Granulometría y textura de los Peloides españoles. An Hidrol Med. 2006;1:79-96.
- Armijo F, Morer C, Corvillo I, Maraver F. Study of the characteristics and properties of Thalasía's (Murcia) salt water peloid. Press Therm Clim. 2010;147(1):188-189.
- Armijo F. Estructura del agua líquida: repercusión en sus propiedades físicas. Bol. Soc. Esp. Hidrol. Med. 1986; 1(1): 15-20.

- Armijo F. Propiedades térmicas de los peloides. *Bol Soc Esp Hidrol Med.* 1991;6(3):151–158.
- Armijo F. Textura y granulometría de Peloides. In: Legido JL, Mourelle ML. *Investigaciones en el ámbito Iberoamericano sobre Peloides Termale*s. Vigo: Universidad Vigo, 2008. p 115-128.
- Armijo O. Estudio de los peloides españoles [tesis]. Madrid: Universidad Complutense, 2007.
- Artymuk NV, Kira EF, Kondratieva TA. Intravaginal gel prepared from Dead Sea peloid for treating luteal-phase defect. *Int J Gynaecol Obstet.* 2010 Jan;108(1):72-3.
- ASTM D 5890-06. 2006. Copyright ASTM International. 100 Barr Harbor Drive. PO Box C700. West Conshohococn. PA 19428-2959. United States.
- Badaut D, Risacher F. Authigenic smectita on diatom frustules in Bolivian saline lakes. *Geochim. Cosmochim Acta.* 1983;47: 363-375.
- Balaban IE, Ponomarenko GN. [Peloid interference therapy of patients with chronic obstructive bronchitis in health resort]. *Vopr Kurortol Fizioter Lech Fiz Kult.* 2002 Nov-Dec;(6):11-4.
- Barnatskiĭ VV. [Effects of radon and peloid therapy on functional condition and quality of life in patients with seronegative spondyloarthritis]. *Vopr Kurortol Fizioter Lech Fiz Kult.* 2005 May-Jun;(3):26-30.
- Barnatskiĭ VV. [Peloid therapy in various temperature modes in rehabilitation of patients with seronegative spondylarthritis]. *Vopr Kurortol Fizioter Lech Fiz Kult.* 2007 Mar-Apr;(2):7-12.
- Beer AM, Fetaj S, Lange U. [Peloid therapy : An overview of the empirical status and evidence of mud therapy.]. *Z Rheumatol.* 2013 Aug;72(6):581-9.
- Bégin R, Massé S, Rola-Pleszczynski M, Geoffroy M, Martel M, Desmarais Y, Sébastien P. The lung biological activity of American attapulgitic. *Environ Res.* 1987 Apr;42(2):328-39.
- Bell P, Wright D. Rocas y minerales. Barcelona: Omega. 1987, 192 pp
- Bellometti S, Bertè F, Richelmi P, Tassoni T, Galzigna L. Bone remodelling in osteoarthrotic subjects undergoing a physical exercise program. *Clin Chim Acta.* 2002 Nov;325(1-2):97-104.

- Bellometti S, Cecchettin M, Galzigna L. Mud pack therapy in osteoarthritis. Changes in serum levels of chondrocyte markers. *Clin Chim Acta*. 1997 Dec 10;268(1-2):101-6.
- Bellometti S, Cecchettin M, Lalli A, Galzigna L. Mud pack treatment increases serum antioxidant defenses in osteoarthrotic patients. *Biomed Pharmacother*. 1996;50(1):37.
- Bellometti S, Gallotti C, Pacileo G, Rota A, Tenconi MT. Evaluation of outcomes in SPA-treated osteoarthrotic patients. *J Prev Med Hyg*. 2007 Mar;48(1):1-4.
- Bellometti S, Galzigna L, Richelmi P, Gregotti C, Bertè F. Both serum receptors of tumor necrosis factor are influenced by mud pack treatment in osteoarthrotic patients. *Int J Tissue React*. 2002;24(2):57-64.
- Bellometti S, Galzigna L. Function of the hypothalamic adrenal axis in patients with fibromyalgia syndrome undergoing mud-pack treatment. *Int J Clin Pharmacol Res*. 1999;19(1):27-33.
- Bellometti S, Galzigna L. Serum levels of a prostaglandin and a leukotriene after thermal mud pack therapy. *J Investig Med*. 1998 Apr;46(4):140-5.
- Bellometti S, Giannini S, Sartori L, Crepaldi G. Cytokine levels in osteoarthritis patients undergoing mud bath therapy. *Int J Clin Pharmacol Res*. 1997;17(4):149-53.
- Bellometti S, Poletto M, Gregotti C, Richelmi P, Bertè F. Mud bath therapy influences nitric oxide, myeloperoxidase and glutathione peroxidase serum levels in arthritic patients. *Int J Clin Pharmacol Res*. 2000;20(3-4):69-80.
- Bellometti S, Richelmi P, Tassoni T, Bertè F. Production of matrix metalloproteinases and their inhibitors in osteoarthrotic patients undergoing mud bath therapy. *Int J Clin Pharmacol Res*. 2005;25(2):77-94.
- Benedetti S, Canino C, Tonti G, Medda V, Calcaterra P, Nappi G, Salaffi F, Canestrari F. Biomarkers of oxidation, inflammation and cartilage degradation in osteoarthritis patients undergoing sulfur-based spa therapies. *Clin Biochem*. 2010 Aug;43(12):973-8.
- Borwankar R. Food texture and rheology. In: Borwankar, R., Shoemaker, C. (Eds.), *Rheology of Foods*. Essex: Elsevier Applied Science Publishers Ltd. 1992, 1-16.
- Bostan B, Sen U, Güneş T, Sahin SA, Sen C, Erdem M, Erkorkmaz U. Comparison of intra-articular hyaluronic acid injections and mud-pack therapy in the treatment of knee osteoarthritis. *Acta Orthop Traumatol Turc*. 2010;44(1):42-7.

- Bourne MC. Food Texture and Viscosity: Concept and Measurement. New York: Academic Press Inc, 1982.
- Bourne, MC. Texture Profile Analysis. Food Technol. 1978;32(7): 62-66 y 72.
- Breene WM. Application of texture profile analysis to instrumental food texture evaluation. J Texture Stud. 1975; 6: 53-82.
- Brindley GW, Bish DL, Wan HM. The nature of kerolite, its relation to talc and stevensite. Mineral. Mag. 1977;41:443-452.
- Britschka ZM, Teodoro WR, Velosa AP, de Mello SB. The efficacy of Brazilian black mud treatment in chronic experimental arthritis. Rheumatol Int. 2007 Nov;28(1):39-45.
- Buskila D, Abu-Shakra M, Neumann L, Odes L, Shneider E, Flusser D, Sukenik S. Balneotherapy for fibromyalgia at the Dead Sea. Rheumatol Int. 2001 Apr;20(3):105-8.
- Cabrera J. Introducción a la física teórica. Mecánica y Termodinámica. Zaragoza: Librería General, 1958. p 485.
- Cabrera J. Introducción a la física teórica. Mecánica y Termodinámica. Zaragoza: Librería General, 1958. p 485.
- Calvo M, Besteiro J, Sevillano, Pocovi A. Minerales de Aragón. Zaragoza: Mira editores. 1988. 142 pp.
- Cantarini L, Leo G, Giannitti C, Cevenini G, Barberini P, Fioravanti A. Therapeutic effect of spa therapy and short wave therapy in knee osteoarthritis: a randomized, single blind, controlled trial. Rheumatol Int. 2007 Apr;27(6):523-9.
- Cara S, Carcangiu GF, Padalino G, Palomba M, Tamanini M. The bentonites in pelotherapy: chemical, mineralogical and technological properties of materials from Sardinia deposits (Italy). Appl Clay Sci. 2000;16(1-2):117–124.
- Cara S, Carcangiu GF, Padalino G, Palomba M, Tamanini M. The bentonites in pelotherapy: thermal properties of clay pastes from Sardinia (Italy). Appl Clay Sci. 2000;16(1-2):125–132.
- Carabelli A, De Bernardi di Valserra G, De Bernardi di Valserra M, Tripodi S, Bellotti E, Pozzi R, Campiglia C, Arcangeli P. [Effect of thermal mud baths on normal, dry and seborrheic skin]. Clin Ter. 1998 Jul-Aug;149(4):271-5.
- Caraglia M, Beninati S, Giuberti G, D'Alessandro AM, Lentini A, Abbruzzese A, Bove G, Landolfi F, Rossi F, Lampa E, Costantino M. Alternative therapy of earth

- elements increases the chondroprotective effects of chondroitin sulfate in mice. *Exp Mol Med*. 2005 Oct 31;37(5):476-81.
- Carretero MI, Pozo M, Lejido JL, Maraver F, Armijo F, Gomez I. Caracterización mineralógica y físico-química de tres arcillas españolas para su posible uso en peloterapia. *Macla*. 2013; 17: 35-36.
- Carretero MI, Pozo M, Martin-Rubi JA, Pozo E, Maraver F. Mobility of elements in interaction between artificial sweat and peloids used in Spanish spa. *Appl Clay Sci*. 2010;48(3):506-515.
- Carretero MI, Pozo M, Pozo E, Gómez I, Armijo F, Maraver F. Caracterización física y físico-química de Peloides españoles. Estudio de su variabilidad *Macla*. 2010; 13: 61-62.
- Carretero MI, Pozo M, Sánchez C, Garcia FJ, Medina JA, Bernabé JM. Comparison of saponite and montmorillonite behaviour during static and stirring maturation with sea water for pelotherapy, *Appl Clay Sci*. 2007 Apr;36(1-3):161-173.
- Carretero MI, Pozo M. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry. Part I. Excipients and medical applications. *Appl Clay Sci*. 2009;46(1):73–80.
- Carretero MI, Pozo M. *Mineralogía Aplicada: Salud y Medio Ambiente*. Madrid: Thompson, 2007, 406 pp.
- Carretero MI. Clay minerals and their beneficial effects upon human health: a review. *Appl Clay Sci*. 2002; 21(3-4):155-163.
- Carretero MI. Efecto de la maduración sobre las arcillas empleadas en peloterapia. In: Legido JL, Mourelle ML. *Investigaciones en el ámbito Iberoamericano sobre Peloides Termales*. Vigo: Universidad Vigo, 2008. p 95-108.
- Carretero MI. Informe del Proyecto TRACE TRA2009_0240 para la empresa: Hervideros de Cofrentes S.L. Sevilla, 30 abril de 2012.
- Casal B, Merino J, Ruiz-Hitzky E, Gutierrez E, Alvarez A. Characterization, pillaring and catalytic properties of a saponite from Vicálvaro, Madrid, Spain. *Clay Minerals*. 1997;32: 41-54.
- Ceccarelli F, Perricone C, Alessandri C, Modesti M, Iagnocco A, Croia C, Di Franco M, Valesini G. Exploratory data analysis on the effects of non pharmacological treatment for knee osteoarthritis. *Clin Exp Rheumatol*. 2010 Mar-Apr;28(2):250-3.

- Chung FH. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. III. Simultaneous determination of a set of reference intensities. *J Appl Crystallogr.* 1975;8:17-19.
- Ciprian L, Lo Nigro A, Rizzo M, Gava A, Ramonda R, Punzi L, Cozzi F. The effects of combined spa therapy and rehabilitation on patients with ankylosing spondylitis being treated with TNF inhibitors. *Rheumatol Int.* 2013 Jan;33(1):241-5.
- Codish S, Abu-Shakra M, Flusser D, Friger M, Sukenik S. Mud compress therapy for the hands of patients with rheumatoid arthritis. *Rheumatol Int.* 2005 Jan;25(1):49-54.
- Constant F, Collin JF, Guillemin F, Boulangé M. Effectiveness of spa therapy in chronic low back pain: a randomized clinical trial. *J Rheumatol.* 1995 Jul;22(7):1315-20.
- Constant F, Guillemin F, Collin JF, Boulangé M. Use of spa therapy to improve the quality of life of chronic low back pain patients. *Med Care.* 1998 Sep;36(9):1309-14.
- Costantino M, Filippelli A, Quenau P, Nicolas JP, Coiro V. [Sulphur mineral water and SPA therapy in osteoarthritis]. *Therapie.* 2012 Jan-Feb;67(1):43-8.
- Costantino M, Filippelli A. [Knee osteoarthritis and SPA therapy: assessment of joint function and quality of life]. *Clin Ter.* 2011;162(2):e51-7.
- Costantino M, Lampa E. [Psoriasis and mud bath therapy: clinical-experimental study]. *Clin Ter.* 2005 Jul-Aug;156(4):145-9.
- Costantino M. [Sulphur mud-bath treatment in osteoarthritis: therapeutic activity and efficiency on the quality of life]. *Clin Ter.* 2006 Nov-Dec;157(6):525-9.
- Counilh P. What type of system should there be for thermal muds? *Proceedings of the 3rd Symposium on Thermal Muds in Europe; 2004 Nov 25–27; Dax: p. 39–40.*
- Cozzi F, Carrara M, Sfriso P, Todesco S, Cima L. Anti-inflammatory effect of mud-bath applications on adjuvant arthritis in rats. *Clin Exp Rheumatol.* 2004 Nov-Dec;22(6):763-6.
- Cozzi F, Podswiadek M, Cardinale G, Oliviero F, Dani L, Sfriso P, Punzi L. Mud-bath treatment in spondylitis associated with inflammatory bowel disease—a pilot randomised clinical trial. *Joint Bone Spine.* 2007 Oct;74(5):436-9.
- Curri SB, Bombardelli E, Grossi F. Observations on organic components of thermal mud: morphohistochemical and biochemical studies on lipid components of mud of the Terme dei Papi (Laghetto del Bagnaccio, Viterbo), Chemical bases of the

- interpretation of biological and therapeutic actions of thermal mud. Clin Ter. 1997;148:637-54.
- Cutović M, Jović S, Konstantinović L, Lazović M, Jovanović T, Vesović V. [The effects of balneotherapy on knee osteoarthritis]. Med Pregl. 2006;59 Suppl 1:47-50.
- de Michele D, Giacomino M, Untura M, Belderrain A. Efectos sistémicos de los fangos minerales. Revisión de la literatura de los últimos 10 años, An Hidrol Med. 2006;1:135–142.
- Delfino M, Russo N, Migliaccio G, Carraturo N. [Experimental study on efficacy of thermal muds of Ischia Island combined with balneotherapy in the treatment of psoriasis vulgaris with plaques]. Clin Ter. 2003 May-Jun;154(3):167-71.
- Delgado R, Fernández-González MV, Gámiz E, Martín-García JM, Delgado G. Evolución de la ultramicrofábrica de los peloides en el proceso de maduración. In: Maraver F, Carretero MI. Libro de resúmenes del II Congreso Iberoamericano de Peloides. Madrid: CERSA, 2010. p 41-42.
- Dérivé M, Esme A. La bentonita. Madrid: Aguilar. 1952, 291 pp
- Díaz-Peña M, Roig A. Química Física. Madrid: Alhambra, 1975. p 1404.
- Diccionario de la Real Academia Española. Madrid: RAE, 2001. [consultado 12-11-2013]: Disponible en: <http://lema.rae.es/drae/?val=Textura>
- Diccionario de términos científicos y técnicos. Barcelona: Planeta, 1988.
- Elkayam O, Ophir J, Brenner S, Paran D, Wigler I, Efron D, Even-Paz Z, Politi Y, Yaron M. Immediate and delayed effects of treatment at the Dead Sea in patients with psoriatic arthritis. Rheumatol Int. 2000;19(3):77-82.
- Elkayam O, Wigler I, Tishler M, Rosenblum I, Caspi D, Segal R, Fishel B, Yaron M. Effect of spa therapy in Tiberias on patients with rheumatoid arthritis and osteoarthritis. J Rheumatol. 1991 Dec;18(12):1799-803.
- Elton NJ, Hooper JJ, Holyer VAD. An occurrence of Stevensite and Kerolite in the Devonian Crousa Gabbro at Dean Quarry, The Lizard, Cornwall, England. Clay Minerals. 1997;32(2): 241-252.
- Engineering Tool Box. Tools and Basic Information for Design, Engineering and Construction of Technical Applications: Solids - Specific Heats - Engineering ToolBox (Cellulose). [consultado 18-11-2013]: Disponible en: www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-solids-d_154.html.

- Espejo Antúnez L, Caro Puértolas B, Ibáñez Burgos B, Porto Payán JM, Torres Piles ST. Effects of mud therapy on perceived pain and quality of life related to health in patients with knee osteoarthritis. *Reumatol Clin*. 2013 May-Jun;9(3):156-60.
- Espejo-Antúnez L, Cardero-Durán MA, Garrido-Ardila EM, Torres-Piles S, Caro-Puértolas B. Clinical effectiveness of mud pack therapy in knee osteoarthritis. *Rheumatology (Oxford)*. 2013 Apr;52(4):659-68.
- Evcik D, Kavuncu V, Yeter A, Yigit I. The efficacy of balneotherapy and mud-pack therapy in patients with knee osteoarthritis. *Joint Bone Spine*. 2007 Jan;74(1):60-5.
- Fernandez-Alvarez T. Superficie específica y estructura de poro de la sepiolita calentada a diferentes temperaturas. En: Serratosa JM, ed. *Anales de la Reunión Hispano Belga de minerales de la arcilla*. Madrid: CSIC. 1970, 202-209.
- Fernández-González MV, Maraver F, Martín-García JM, Delgado G, Párraga J, Delgado R. ¿Son los peloides un nuevo sistema de interrelaciones líquido-sólido? El caso de un peloide artificial fabricado con agua de capuchina (Lanjarón, Granada). *Proceedings of the 3rd Iberoamerican Congress of Peloids*; 2013 Nov 1–7; Ponta Delgada, São Miguel, Açores, 351–354.
- Fernández-González MV, Martín-García JM, Delgado G, Párraga J, Carretero MI, Delgado R. Una aproximación al establecimiento de los tiempos óptimos de maduración en peloides. *Proceedings of the 3rd Iberoamerican Congress of Peloids*; 2013 Nov 1–7; Ponta Delgada, São Miguel, Açores, 127-131.
- Fernández-González MV, Martín-García JM, Delgado G, Párraga J, Delgado R. A study of the chemical, mineralogical and physicochemical properties of peloids prepared with two medicinal mineral waters from Lanjarón Spa (Granada, Spain). *Appl Clay Sci*. 2013 Aug; 80-81: 107-116.
- Fernández-González MV. *Proceso de maduración de peloides con fase líquida de las principales aguas minerales y mineromedicinales de la provincia de Granada [tesis]*. Granada: Universidad Granada, 2010.
- Fernández-Lao C, Cantarero I, Garcia JF, Arroyo M. Termoterapia. In: Albornoz M, Meroño J. *Procedimientos generales de fisioterapia* Barcelona: Elsevier, 2012. p. 53-65.
- Fernandez-Navarro L. Mineralogía. En: *Historia Natural. Tomo IV Geología*. Barcelona: Instituto Gallach. 1971.
- Ferrand T, Yvon J. Thermal properties of clay pastes for pelotherapy. *Appl Clay Sci*. 1991;6(1):21–38.

- Finar IL. *Química Orgánica*. Vol 1. Madrid: Editorial Alhambra. 1960, 932 pp.
- Fioravanti A, Bisogno S, Nerucci F, Cicero MR, Locunsolo S, Marcolongo R. [Evaluation of the efficacy and tolerance of radioactive fangotherapy in gonarthrosis. Comparative study versus short wave therapy]. *Minerva Med*. 2000 Nov-Dec;91(11-12):291-8.
- Fioravanti A, Cantarini L, Bacarelli MR, de Lalla A, Ceccatelli L, Blardi P. Effects of spa therapy on serum leptin and adiponectin levels in patients with knee osteoarthritis. *Rheumatol Int*. 2011 Jul;31(7):879-82.
- Fioravanti A, Cantarini L, Guidelli GM, Galeazzi M. Mechanisms of action of spa therapies in rheumatic diseases: what scientific evidence is there? *Rheumatol Int*. 2011 Jan;31(1):1-8.
- Fioravanti A, Iacoponi F, Bellisai B, Cantarini L, Galeazzi M. Short- and long-term effects of spa therapy in knee osteoarthritis. *Am J Phys Med Rehabil*. 2010 Feb;89(2):125-32.
- Fioravanti A, Perpignano G, Tirri G, Cardinale G, Gianniti C, Lanza CE, Loi A, Tirri E, Sfriso P, Cozzi F. Effects of mud-bath treatment on fibromyalgia patients: a randomized clinical trial. *Rheumatol Int*. 2007 Oct;27(12):1157-61.
- Fioravanti A, Tenti S, Giannitti C, Fortunati NA, Galeazzi M. Short- and long-term effects of mud-bath treatment on hand osteoarthritis: a randomized clinical trial. *Int J Biometeorol*. 2013 Jan 14.
- Fioravanti A, Valenti M, Altobelli E, Di Orio F, Nappi G, Crisanti A, Cantarini L, Marcolongo R. Clinical efficacy and cost-effectiveness evidence of spa therapy in osteoarthritis. The results of "Naiade" Italian Project. *Panminerva Med*. 2003 Sep;45(3):211-7.
- Flusser D, Abu-Shakra M, Friger M, Codish S, Sukenik S. Therapy with mud compresses for knee osteoarthritis: comparison of natural mud preparations with mineral-depleted mud. *J Clin Rheumatol*. 2002 Aug;8(4):197-203.
- Forestier R, Desfour H, Tessier JM, Françon A, Foote AM, Genty C, Rolland C, Roques CF, Bosson JL. Spa therapy in the treatment of knee osteoarthritis: a large randomised multicentre trial. *Ann Rheum Dis*. 2010 Apr;69(4):660-5.
- Forestier R, Françon A. Crenobalneotherapy for limb osteoarthritis: systematic literature review and methodological analysis. *Joint Bone Spine*. 2008 Mar;75(2):138-48.

- Fraioli A, Grassi M, Mennuni G, Geraci A, Petraccia L, Fontana M, Conte S, Serio A. Clinical researches on the efficacy of spa therapy in fibromyalgia. A systematic review. *Ann Ist Super Sanita*. 2013;49(2):219-29.
- Fraioli A, Serio A, Mennuni G, Ceccarelli F, Petraccia L, Fontana M, Grassi M, Valesini G. A study on the efficacy of treatment with mud packs and baths with Sillene mineral water (Chianciano Spa Italy) in patients suffering from knee osteoarthritis. *Rheumatol Int*. 2011 Oct;31(10):1333-40.
- Fry J, Hudson J. Development of a Penetrometer Test of the Gel Properties of Jam. In: Manufacturing Industries Research Association. Research Reports of the British Food. Surrey; Leatherhead, 1983:1-32.
- Fukuda K, Koshi K, Kohyama N, Myojo T. Biological effects of asbestos and its substitutes - fibrogenicity and carcinogenicity in mice and rats (in Japanese). *Environ Res Japan*. 1988;93: 1- 18.
- Gailhanou H, van Miltenburg JC, Rogez J, Olives J, Amouric M, Gaucher EC, Blanc P. Thermodynamic properties of anhydrous smectite MX-80, illite IMt-2 and mixed-layer illite-smectite ISCz-1 as determined by calorimetric methods. Part I: Heat capacities, heat contents and entropies. *Geochim Cosmochim Acta*. 2007; 71(22): 5463-5473.
- Galán E, Carretero MI. A new approach to compositional limits for sepiolite and palygorskite. *Clay Clay Miner*. 1999;47(4):399-409.
- Galán E. Properties and applications of Palygorskite-Sepiolite Clays. *Clay Miner*. 1996;31: 443-453.
- Galzigna L, Bettero A, Bellometti S. La maturation de la boue thermale et sa mesure. Première partie. *Press Therm Clim*. 1999;136(1);23-6.
- Galzigna L, Bettero A, Bellometti S. La maturation de la boue thermale et sa mesure. Deuxième partie. *Press Therm Clim*. 1999;136(1);27-30.
- Galzigna L, Moretto C, Lalli A. Physical and biochemical changes of thermal mud after maturation. *Biomed Pharmacother*. 1996;50(6-7):306-8.
- Gámiz E, Fernández-González MV, Párraga J, Delgado R. Maduración de peloides. Influencia sobre la fase mineral. In: Legido JL, Mourelle ML. Investigaciones en el ámbito Iberoamericano sobre Peloides Termale. Vigo: Universidad Vigo, 2008. p 191-203.

- Gámiz E, Martín-García JM, Fernández-González MV, Delgado G, Delgado R. (2009) Influence of water type and maturation time on the properties of kaolinite-saponite peloids, *Appl Clay Sci.* 2009 Sep;46(1):117-123.
- Garcia-Romero E, Suarez M. On the chemical composition of sepiolite and palygorskite. *Clay Clay Miner.* 2010;58(1): 1-20.
- Giacomino MI, de Michele DF. [Is mud an anti-inflammatory?]. *An Med Interna.* 2007 Jul;24(7):352-3.
- Giannitti C, Bellisai B, Iaconi F, Petraglia A, Fioravanti A. [New evidences on spa therapy in fibromyalgia]. *Clin Ter.* 2008 Sep-Oct;159(5):377-80.
- Glasstone S. *Tratado de Química Física.* Madrid: Aguilar, 1961. p 1180.
- Gomes C, Carretero MI, Pozo M, Maraver F, Cantista P, Armijo F, et al. Peloids and pelotherapy: Historical evolution, classification and glossary. *Appl Clay Sci.* 2013; 75-76:28-38.
- Gomes C, Silva JB. Minerals and clay minerals in medical geology, *Appl Clay Sci.* 2007; 36(1-3):4-21.
- Gomes C. Naturotherapies based on minerals. *Geomaterials.* 2013;3:1-14.
- Gonzalez Lopez JM *Las arcillas minerales industriales: caolines, bentonitas y arcillas especiales.* Zaragoza: Academia de ciencias exactas, físicas, químicas y naturales de Zaragoza, 2000, 58 pp.
- Grassi M, Lucchetta MC, Rini GB, Raffa S. [Fangothrapy in chronic degenerative rheumatic diseases]. *Clin Ter.* 2003 Jan-Feb;154(1):45-8.
- Grether-Beck S, Mühlberg K, Brenden H, Felsner I, Brynjólfssdóttir A, Einarsson S, Krutmann J. Bioactive molecules from the Blue Lagoon: in vitro and in vivo assessment of silica mud and microalgae extracts for their effects on skin barrier function and prevention of skin ageing. *Exp Dermatol.* 2008 Sep;17(9):771-9.
- Groot SR. *Termodinámica de los procesos irreversibles.* Madrid: Alhambra, 1968. p 268.
- Guidelli GM, Tenti S, De Nobili E, Fioravanti A. Fibromyalgia syndrome and spa therapy: myth or reality? *Clin Med Insights Arthritis Musculoskelet Disord.* 2012;5:19-26.
- Güngen G, Ardic F, Fundıkoğlu G, Rota S. The effect of mud pack therapy on serum YKL-40 and hsCRP levels in patients with knee osteoarthritis. *Rheumatol Int.* 2012 May;32(5):1235-44.

- Halevy S, Sukenik S. Different modalities of spa therapy for skin diseases at the Dead Sea area. *Arch Dermatol*. 1998 Nov;134(11):1416-20.
- Hansen K, Mossman BT. Generation of superoxide (O₂⁻) from alveolar macrophages exposed to asbestiform and nonfibrous particles. *Cancer Res*. 1987 Mar 15;47(6):1681-6.
- Harari M, Dramsdahl E, Shany S, Baumfeld Y, Ingber A, Novack V, Sukenik S. Increased vitamin D serum levels correlate with clinical improvement of rheumatic diseases after Dead Sea climatotherapy. *Isr Med Assoc J*. 2011 Apr;13(4):212-5.
- Hoover JE. (ed.). *Remington's Pharmaceutical Sciences*. Pennsylvania: Mack Publishing Company. 1970, 2074 pp.
- Husa WJ. *Pharmaceutical dispensing*. Easton: Mack Pub. Co., 1966, 903 pp.
- IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Human. Palygorskite (Attapulgate). In: *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Human: Silica, Some Silicates, Coal Dust and para-Aramid Fibrils*. Geneva: WHO-IARC. 1997, vol. 68: 245-266.
- IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Human. Sepiolite. In: *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Human: Silica, Some Silicates, Coal Dust and para-Aramid Fibrils*. Geneva: WHO-IARC. 1997, vol. 68: 267-282.
- Inform white paper: A Basic Guide to Particle Characterization. Malvern. 2012. [consultado 12-11-2013]: Disponible en: [http://golik.co.il/Data/ABasicGuidetoParticleCharacterization\(2\)_1962085150.pdf](http://golik.co.il/Data/ABasicGuidetoParticleCharacterization(2)_1962085150.pdf)
- Iñiguez JM. *Curso de Matemáticas – Tomo I*. Zaragoza: Librería General, 1959: 576.
- Iñiguez JM. *Curso de Matemáticas Tomo III*. Zaragoza: General, 1959. P 679.
- Jaurand MC, Fleury J, Monchaux G, Nebut M, Bignon J. Pleural carcinogenic potency of mineral fibers (asbestos, attapulgate) and their cytotoxicity on cultured cells. *J Natl Cancer Inst*. 1987 Oct;79(4):797-804.
- Jokić A, Sremcević N, Karagülle Z, Pekmezović T, Davidović V. Oxidative stress, hemoglobin content, superoxide dismutase and catalase activity influenced by sulphur baths and mud packs in patients with osteoarthritis. *Vojnosanit Pregl*. 2010 Jul;67(7):573-8.
- Jones BF. Clay mineral diagenesis in lacustrine sediments. *U. S. Geol. Surv. Bull*. 1986;1578: 291–300.

- Katz U, Shoenfeld Y, Zakin V, Sherer Y, Sukenik S. Scientific evidence of the therapeutic effects of dead sea treatments: a systematic review. *Semin Arthritis Rheum*. 2012 Oct;42(2):186-200.
- Kiesskalt S. Techniques des procédés. In Winnacker K. *Génie Chimique*. Paris: Éditions Eyrolles, 1963.
- Kim JH, Lee J, Lee HB, Shin JH, Kim EK. Water-retentive and anti-inflammatory properties of organic and inorganic substances from Korean sea mud. *Nat Prod Commun*. 2010 Mar;5(3):395-8.
- Knorst-Fouran A, Casas LM, Legido JL, Coussine C, Bessieres D, Plantier F, Lagiere J, Dubourg K. Influence of dilution on the thermophysical properties of Dax peloid (TERDAX®). *Thermochim Acta*. 2012;539: 34-38.
- Koch D. Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cut-off walls. *Appl Clay Sci*. 2002; 21(1-2). 1-11.
- Koshi K, Kohyama N, Myojo T, Fukuda K. Cell toxicity, hemolytic action and clastogenic activity of asbestos and its substitutes. *Ind Health*. 1991;29(2):37-56.
- Legido JL, Medina C, Mourelle ML, Carretero MI, Pozo M. Comparative study of the cooling rates of bentonite, sepiolite and common clays for their use in pelotherapy. *Appl Clay Sci*. 2007;36(1-3):148-160.
- Lemaire I, Dionne PG, Nadeau D, Dunnigan J. Rat lung reactivity to natural and man-made fibrous silicates following short-term exposure. *Environ Res*. 1989Apr;48(2):193-210.
- Lewis J. Semi-solid bath media or “peloids”. *Archives of Medical Hydrology*. 1933;8:181.
- Mahboob N, Sousan K, Shirzad A, Amir G, Mohammad V, Reza M, Mansour VA, Hadi V. The efficacy of a topical gel prepared using Lake Urmia mud in patients with knee osteoarthritis. *J Altern Complement Med*. 2009 Nov;15(11):1239-42.
- Mandarino JA, de Fourestier J. Mineral species first found in People's Republic of China. *Rocks & Minerals*. 2005; 80(2): 114-117.
- Maraver F, Armijo F. Estudio de los Peloides terapéuticos españoles. *Proceedings of the XXIX Congreso Internacional de la S.I.Th.*; 1993 Dic 6-12; La Habana, Cuba. La Habana; 1993. p. 34.
- Maraver F, Armijo O, Armijo F. Los peloides españoles: en la Cátedra de Hidrología Médica. En: Cendrero A, Gómez J, Fernández PL, Quindós LS et al (Coord.).

- Contribuciones científicas en memoria del Profesor Dr. Jesús Soto Torres. Santander: Universidad de Cantabria, 2008: 97-110.
- Maraver F, Corvillo I, Aguilera L, Armijo F. Los peloides del balneario de Caldes de Boí: Estudio químico-físico, de microscopía electrónica analítica y barrido. Bol Soc Esp Hidrol Méd. 2005;20(2):43-47.
- Maraver F, Sánchez-Quevedo MC, Crespo PV, Campos A, San Martín J. Microscopía electrónica analítica del material orgánico de las aguas sulfuradas. Bol Soc Esp Hidrol Méd. 1987;2(3):133-135.
- Maraver F. Antecedentes históricos de la Peloterapia. An Hidrol Med. 2006;1:17-42.
- Maraver F. Antecedentes históricos de la utilización de los peloides y situación actual. In: Legido JL, Mourelle ML. Investigaciones en el ámbito Iberoamericano sobre Peloides Termales. Vigo: Universidad Vigo, 2008. p 3-27.
- Matz H, Orion E, Wolf R. Balneotherapy in dermatology. Dermatol Ther. 2003;16(2):132-40.
- Mazzulla S, Chimenti R, Sesti S, De Stefano S, Morrone M, Martino G. [Effect of sulphurous Bioglea on psoriasis]. Clin Ter. 2004 Nov-Dec;155(11-12):499-504.
- McConnochie K, Bevan C, Newcombe RG, Lyons JP, Skidmore JW, Wagner JC. A study of Spanish sepiolite workers. Thorax. 1993 Apr;48(4):370-4.
- Meijide R, Mourelle ML. Peloides en las enfermedades del aparato locomotor. In: Legido JL, Mourelle ML. Investigaciones en el ámbito Iberoamericano sobre Peloides Termales. Vigo: Universidad Vigo, 2008. p 277-290.
- Méranger JC, Davey AB. Non-asbestos fibre content of selected consumer products. IARC Sci Publ. 1989;(90):347-53.
- Millot G. Geologie des Argiles. Paris: Masson et Cie. 1964, 425 pp.
- Millot G. La arcilla. Investigación y Ciencia. 1979;33:46-56.
- Moore DM, Reynolds RC. X-ray Diffraction and the identification and Analysis of Clay Minerals, 2ª ed. Oxford and New York: Oxford University Press, 1997. p 378.
- Mourelle L, Meijide R, Legido JL, Medina C. Termoterapia. In: Mourelle L, Meijide R, Legido JL, Medina C. Curso de termalismo: peloides termales. Vigo: Universidade de Vigo, 2008. p. 35-48.
- Mourelle ML, Meijide R. Peloides en dermatología y dermocosmética termal. Actualidad de sus mecanismos de acción. In: Legido JL, Mourelle ML.

- Investigaciones en el ámbito Iberoamericano sobre Peloides Termales. Vigo: Universidad Vigo, 2008. p 51-60.
- Murray HH. Applied Clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Miner.* 1999;34: 39-49.
- Nashchokin V. Engineerin Thermodynamics and Heat transfer. Moscú: MIR. 1979, 573 pp.
- Newman ACD. (Ed.). Chemistry of Clay and Clay. Minerals. Mineralogical Society Monograph nº 6. London: Longman Scientific and Technica. 1987.
- Nissenbaum A, Rullkötter J, Yechieli Y. Are the curative properties of ‘black mud’ from the Dead Sea due to the presence of bitumen (asphalt) or other types of organic matter?. *Environ Geochem Health.* 2002;24(4):327-335.
- Odabasi E, Gul H, Macit E, Turan M, Yildiz O. Lipophilic components of different therapeutic mud species. *J Altern Complement Med.* 2007 Dec;13(10):1115-8.
- Odabasi E, Turan M, Erdem H, Tekbas F. Does mud pack treatment have any chemical effect? A randomized controlled clinical study. *J Altern Complement Med.* 2008 Jun;14(5):559-65.
- Oficina Nacional de Normalización (NC). Norma cubana NC XX: Peloides. Especificaciones. La Habana: 1998. p. 1-10
- Paquet H, Duplay J, Valleron-Blanc MM, Millot G. Octahedral composition of individual particles in smectite-palygorskite and smectite-sepiolite assemblages. In: Schultz LG, van Olphen E, Mumpton FA, eds. *Proceedings of the International Clay Conference, Denver 1985.* Bloomington-Indiana: The Clay Minerals Society. 1987, 73-77.
- Pastor JM. Termoterapia superficial. In: Martínez M, Pastor JM, Sendra F. *Manual de Medicina Fisica.* Madrid: Harcourt Brace, 1998. p 91-104.
- Pecharromán C, Esteban-Cubillo A, Montero I, Moya JS, Aguilar E, Santarén J, Alvarez A. Monodisperse and Corrosion-Resistant Metallic Nanoparticles Embedded into Sepiolite Particles for Optical and Magnetic Applications. *J American Ceramic Society.* 2006;89(10): 3043–3049.
- Pizzoferrato A, Garzia I, Cenni E, Pratelli L, Tarabusi C. [Beta-endorphin and stress hormones in patients affected by osteoarthritis undergoing thermal mud therapy]. *Minerva Med.* 2000 Oct;91(10):239-45.

- Planz P. Particle size measurement from 0.1 to 1000 μm based on light scattering and diffraction. In: Barth HG. Modern Methods of Particle Size Analysis. New York: Wiley-Interscience Publication, 1984.
- Porlezza C. Considerazione sui fanghi terapeutici (peloidi). *Thermae*. 1965;2(2-3): 6-57.
- Post JL. Saponite from near ballarat, California. *Clay Clay Miner*. 1984;32(2):147-153.
- Pott F, Dolgner R, Friedrichs KH, Huth F. The oncogenic effect of fibrous dust. Animal experiments and their relationship with human carcinogenesis (in French). *Ann Anat Pathol (Paris)*. 1976 Mar-Apr;21(2):237-46.
- Pott F, Ziem U, Reiffer FJ, Huth F, Ernst H, Mohr U. Carcinogenicity studies on fibres, metal compounds, and some other dusts in rats. *Exp Pathol*. 1987;32(3):129-52.
- Pozo M, Carretero MI, Maraver F, Pozo E, Gómez I, Armijo F, Martín Rubí JA. Composition and physical-physicochemical properties of peloids used in Spanish spas: a comparative study. *Appl Clay Sci*. 2013 Sep; 83-84, 270-279.
- Pozo M, Carretero MI, Maraver F, Pozo E, Gómez I, Armijo F, Martín Rubí JA. Composition and physical-physicochemical properties of peloids used in Spanish spas: a comparative study. *Appl Clay Sci*. 2013 Sep; 83-84, 270-279.
- Pozo M, Casas J. Mineralogía y sedimentología del yacimiento de saponita de Yuncos (Toledo). *Estudios geol*. 1992;48: 47-65.
- Prát S, Brozek B. Biology and Physics of Peloids. In: Licht S. (ed.). Medical Hydrology, Connecticut: USA. 1963, 254-272.
- Ralph J, Chau I. [Internet]. Locality, mineral & photograph [actualizado 5 junio 2013; citado 11 julio 2013]. mindat.org - the mineral and locality database. Disponible en: <http://www.mindat.org/>
- Rambaud A, Rambaud J, Berger G, Pauvert B. Mesure et étude du comportement thermique des boues thermales. *Journal Français d'Hydrologie*. 1986;17(3): 293-302.
- Riyaz N, Arakkal FR. Spa therapy in dermatology. *Indian J Dermatol Venereol Leprol*. 2011 Mar-Apr;77(2):128-34.
- Rödelsperger K, Brückel B, Manke J, Woitowitz HJ, Pott F. Potential health risks from the use of fibrous mineral absorption granulates. *Br J Ind Med*. 1987 May;44(5):337-43.

- Rödelsperger K, Brückel B, Manke J, Woitowitz HJ, Pott F. Potential health risks from the use of fibrous mineral absorption granulates. *Br J Ind Med*. 1987 May;44(5):337-43.
- Rogozian B, Mikhailova N. Experience of mud Therapy in SpA Station ANAPA. *Proceedings of the 3rd Symposium on Thermal Muds in Europe*; 2004 Nov 25–27; Dax: p. 30–31.
- Rondanelli M, Opizzi A, Perna S, Faliva MA, Buonocore D, Pezzoni G, Michelotti A, Marchetti R, Marzatico F. [Significant two-weeks clinical efficacy of an association between Massaciuccoli peat and sodium chloride water of Undulna Thermae measured on gynoid lipodystrophy in a group of overweight female]. *Ann Ig*. 2012 Sep-Oct;24(5):369-78.
- Roques CF. Mud therapy and health. *Proceedings of the 3rd Symposium on Thermal Muds in Europe*; 2004 Nov 25–27; Dax: p. 75–77.
- Roudot A. *Rhéologie et analyse de texture des aliments*. Paris: Lavoisier, 2001.
- Sahin S, Sumnu SG. *Physical Properties of Foods*. New York: Springer-Verlag, 2006.
- San Martín J. Peloides en general: Características físicas, efectos biológicos e indicaciones terapêuticas. In: Armijo M, San Martín J. *Curas Balnearias y Climáticas. Talasoterapia y Helioterapia*. Madrid: Universidad Complutense, 1994. p 315-331.
- San Miguel de la Cámara M. *Manual de Geología*. Barcelona: Marín Ed. 1958, 374 pp.
- San Roman J. Peloides. En: San Roman J. *Hidrología Médica*. Barcelona: Salvat, 1945. p 119-120.
- Sanchez CJ, Parras J, Carretero MI. The effect of maturation upon the mineralogical and physicochemical properties of illite-smectite clays for pelotherapy. *Clay Minerals*. 2002;37:457-464.
- Santaren J, Álvarez A. Assessment of the health effects of mineral dusts. The sepiolite case. *Ind Miner*. 1994;319:101-114.
- Sarsan A, Akkaya N, Ozgen M, Yildiz N, Atalay NS, Ardic F. Comparing the efficacy of mature mud pack and hot pack treatments for knee osteoarthritis. *J Back Musculoskelet Rehabil*. 2012;25(3):193-9.
- Skauge A, Fuller N, Hepler LG. Specific heats of clay minerals: sodium and calcium kaolinites, sodium and calcium montmorillonites, illite, and attapulgite. *Thermochim Acta*. 1983;61(1-2): 139-145.

- Société Internationale d'Hydrologie Médicale. Decisions prises au cours de la Session 1949. Proceedings of the IVe Conférence Scientifique Internationale de Dax; 1949 Oct 13-16; Dax, France. Imp. Larrat, 1949. 156-157.
- Srödon J. (1984) X-ray powder diffraction identification of illitic materials. *Clay Clay Miner.* 1984;32:337-349.
- Strauss-Blasche G, Ekmekcioglu C, Vacariu G, Melchart H, Fialka-Moser V, Marktl W. Contribution of individual spa therapies in the treatment of chronic pain. *Clin J Pain.* 2002 Sep-Oct;18(5):302-9.
- Suárez M, González P, Domínguez R, Bravo A, Melián C, Pérez M, Herrera I, Blanco D, Hernández R, Fagundo JR. Identification of organic compounds in San Diego de los Baños Peloid (Pinar del Río, Cuba). *J Altern Complement Med.* 2011 Feb;17(2):155-65.
- Sukenik S, Buskila D, Neumann L, Kleiner-Baumgarten A, Zimlichman S, Horowitz J. Sulphur bath and mud pack treatment for rheumatoid arthritis at the Dead Sea area. *Ann Rheum Dis.* 1990 Feb;49(2):99-102.
- Sukenik S, Buskila D, Neumann L, Kleiner-Baumgarten A. Mud pack therapy in rheumatoid arthritis. *Clin Rheumatol.* 1992 Jun;11(2):243-7.
- Sukenik S, Giryas H, Halevy S, Neumann L, Flusser D, Buskila D. Treatment of psoriatic arthritis at the Dead Sea. *J Rheumatol.* 1994 Jul;21(7):1305-9.
- Syndicat national des médecins des stations thermales, marines et climatique de France. Guide des bonnes pratiques thermales. *Press Therm Climat.* 2004;141:101-144.
- Szczesniak AS. Classification of textural characteristics. *J Food Sci.* 1963; 28: 981-985.
- Szczesniak AS. Correlating sensory with instrumental texture measurements – An overview of recent developments. *J Texture Stud.* 1987; 18, 1-15.
- Tabone W. Therapeutic thermal muds: a brief overview of french practices. Proceedings of the 3rd Symposium on Thermal Muds in Europe; 2004 Nov 25–27; Dax: p. 10-15.
- Tateo F, Ravaglioli A, Andreoli C, Bonina F, Coiro V, Degetto S, et al. The in-vitro percutaneous migration of chemical elements from a thermal mud for healing use. *Appl Clay Sci.* 2009;44(1-2):83-94.
- Tefner IK, Gaál R, Koroknai A, Ráthonyi A, Gáti T, Monduk P, Kiss E, Kovács C, Bálint G, Bender T. The effect of Neydharting mud-pack therapy on knee osteoarthritis: a randomized, controlled, double-blind follow-up pilot study. *Rheumatol Int.* 2013 Oct;33(10):2569-76.

- Teixeira F, Maraver F, Crespo PV, Campos A. Estudo microanalítico da materia orgánica de águas sulfúreas portuguesas e espanholas. Publicações do Instituto de Climatologia e Hidrologia da Universidade de Coimbra. 1996;34:1-5.
- Tolomio C, Ceschi-Berrini C, Moschin E, Galzigna L. Colonization by diatoms and antirheumatic activity of thermal mud. *Cell Biochem Funct.* 1999 Mar;17(1):29-33.
- Tomeo M. Fundamentos de química técnica. Químico-Física de procesos industriales. Barcelona: Labor, 1969. p580
- Torrella F. La sulfuraria de Baños de Montemayor (Cáceres): características morfológicas y funcionales de la comunidad microbiana constituyente. *An Hidrol Med.* 2006;1:61-78.
- Trauth N. Argiles évaporitiques dans la sédimentation carbonatée continentale et épicontinentale tertiaire. Bassins de Paris, de Mormoiron et de Salinelles (France) et du Jbel Ghassoul (Maroc). *Mémoires Sciences Géologiques – Strasbourg.* 1977;9: 1-195.
- Tserenpil, Sh., Dolman, G., Voronkov, M.G. (2010) Organic matters in healing muds from Mongolia. *Appl Clay Sci.* 2010;49(1-2):55-63.
- Tsiodras S, Drogari-Apiranthitou M, Pilichos K, Leventakos K, Kelesidis T, Buitrago MJ, Petrikos G, Panayiotides I. An unusual cutaneous tumor: African histoplasmosis following mudbaths: case report and review. *Am J Trop Med Hyg.* 2012 Feb;86(2):261-3.
- Ubogui J, Rodríguez-Lupo L, Ficoresco H, Sevinsky L, Kien K, Stengel F. Terapéutica no convencional de la Psoriasis en las termas de Copahue (Neuquén Argentina). Experiencia preliminar. *Arch Arg Dermatol.* 1991;41:25-39.
- Ubogui J, Roma A, Garvier V, García F, Perrotta G, Monasterio A. Seguimiento clínico de pacientes con psoriasis En las Termas de Copahue (Neuquén -Argentina). *An Hidrol Med.* 2007;2:75-84.
- Ubogui J, Stengel FM, Kien MC, Sevinsky L, Rodríguez Lupo L. Thermalism in Argentina. Alternative or complementary dermatologic therapy. *Arch Dermatol.* 1998 Nov;134(11):1411-2.
- Untura M, de Michele D, Giacomino M, Belderrain A. Niveles plasmáticos de interleukina 1- β , cortisol ,17- β estradiol y esg tras fangoterapia y fisioterapia en mujeres posmenopáusicas con artrosis. *An Hidrol Med.* 2007;2:65-74.

- Vaht M, Birkenfeldt R, Ubner M. An evaluation of the effect of differing lengths of spa therapy upon patients with osteoarthritis (OA). *Complement Ther Clin Pract*. 2008 Feb;14(1):60-4.
- van Miltenburg JC, van den Berg GJK, van Bommel MJ. Construction of an adiabatic calorimeter. Measurements of the molal heat capacity of synthetic sapphire and of n heptane. *J Chem Thermodyn*. 1997;19:1129–1137.
- van Miltenburg JC, van Genderen ACG, van den Berg GJK. Design improvements in adiabatic calorimetry. The heat capacity of cholesterol between 10 and 425 K. *Thermochim Acta*. 1998;319: 151–162.
- Velde B. *Clays and Clay minerals in natural and synthetic systems*. Amsterdam: Elsevier Scientific publishing company. 1977, 218 pp.
- Veniale F, Barberis E, Carcangiu G, Morandi N, Setti M, Tamanini M, Tessier D. Formulation of muds for pelotherapy: effects of ‘maturation’ by different mineral waters. *Appl Clay Sci*. 2004;25(3-4):135-148.
- Verhagen A, Bierma-Zeinstra S, Lambeck J, Cardoso JR, de Bie R, Boers M, de Vet HC. Balneotherapy for osteoarthritis. A cochrane review. *J Rheumatol*. 2008 Jun;35(6):1118-23.
- Wagner JC, Griffiths DM, Munday DE. Experimental studies with palygorskite dusts. *Br J Ind Med*. 1987 Nov;44(11):749-63.
- Post JL. Saponite from near ballarat, California. *Clay Clay Miner*. 1984;32(2):147-153.
- Waples DW, Waples JS. A Review and Evaluation of Specific Heat Capacities of Rocks, Minerals, and Subsurface Fluids. Part 1: Minerals and Nonporous Rocks. *Nat Resour Res*. 2004;13(2), 97-122.
- Waxweiler RJ, Zumwalde RD, Ness GO, Brown DP. A retrospective cohort mortality study of males mining and milling attapulgitic clay. *Am J Ind Med*. 1988;13(3):305-15.
- Wei J. Irreversible Thermodynamics in Engineering. *Ind. Eng. Chem.*, 1966;58(10):55–60.
- Wigler I, Elkayam O, Paran D, Yaron M. Spa therapy for gonarthrosis: a prospective study. *Rheumatol Int*. 1995;15(2):65-8.
- Zivná H, Maric L, Gradosová I, Svejková K, Hubená S, Zivný P. The effect of mud-bath therapy on bone status in rats during adjuvant subchronic arthritis. *Acta Medica (Hradec Kralove)*. 2012;55(3):133-7.

ANEXO I

Tabla 1	Clasificación de Peloides. ISMH Dax 1949.....	26
Tabla 2	Clasificación de peloide según origen, composición y aplicación.....	26
Tabla 3	Relación entre densidades de flujos y fuerzas impulsoras.....	32
Tabla 4	Identificación mineralógica cualitativa CAI-Q.....	81
Tabla 5	Análisis mineralógico CAI-G	81
Tabla 6	Análisis de la mineralogía de las arcillas CAI-G.....	82
Tabla 7a	Composición en óxidos en %.....	82
Tabla 7b	Composición en óxidos en % (cont)	82
Tabla 7c	Composición en óxidos en % (cont)	83
Tabla 8	Materiales inorgánicos - Composición centesimal	83
Tabla 9	Materiales orgánicos - Composición centesimal	83
Tabla 10	Materiales inorgánicos - Resultados del análisis granulométrico.....	87
Tabla 11	Materiales inorgánicos - Clasificación según tamaño de partícula.....	87
Tabla 12	Materiales orgánicos - Resultados del análisis granulométrico	89
Tabla 13	Materiales orgánicos - Clasificación según tamaño de partícula.....	89
Tabla 14	Materiales inorgánicos - Resultados test de Hinchabilidad en ml/2g .	90
Tabla 15	Materiales orgánicos - Resultados test de Hinchabilidad en ml/2g	90
Tabla 16	Resultado calor específico ATOX	91
Tabla 17	Resultado calor específico Bentonita Al.....	91
Tabla 18	Resultado calor específico Bentonita Mg	91
Tabla 19	Resultado calor específico Bentonita Volcangel	91
Tabla 20	Resultado calor específico Caolín.....	92
Tabla 21	Resultado calor específico Kerolita	92
Tabla 22	Resultado calor específico PALYGEL	92

Tabla 23	Resultado calor específico SPLF	92
Tabla 24	Resultado calor específico Avicel.....	92
Tabla 25	Resultado calor específico PLANTOBALT	93
Tabla 26	Resultado calor específico Turba molida.....	93
Tabla 27	Resultados parámetros de enfriamiento de productos inorgánicos.....	97
Tabla 28	Resultados parámetros de enfriamiento de productos orgánicos.....	99
Tabla 29	Resultados parámetros de enfriamiento del agua destilada	100
Tabla 30	Resultados de los parámetros de las ecuaciones exponenciales referidos a la variación de la dureza con el % de agua	113
Tabla 31	Resultados de los parámetros de las ecuaciones polinomiales referidos a la variación de la dureza con el % de agua	114
Tabla 32	Resultados de los parámetros de las ecuaciones exponenciales referidos a la variación de la adhesividad con el % de agua.....	121
Tabla 33	Resultados de los parámetros de las ecuaciones polinomiales referidos a la variación de la adhesividad con el % de agua.....	121
Tabla 34	Valores de x_r , x_{sH} , A_r , y x_{sA} para una Dureza de referencia $H_r = 700$ g.....	121
Tabla 35	Valores de la Cohesion y Elasticidad de todos los materiales	122
Tabla 36	Clasificaciones de los silicatos.....	123
Tabla 37	Clasificaciones de los filosilicatos	128
Tabla 38	Composición química de los filosilicatos	128
Tabla 39	Elementos que componen los filosilicatos	128
Tabla 40	Composición centesimal en átomos.....	129
Tabla 41	Composición centesimal en óxidos.....	129
Tabla 42	Propiedades físicas de los Filosilicatos.....	129
Tabla 43	Composición en % de óxidos de los principales minerales	140

Tabla 44	Composición en % de óxidos mayoritarios según proveedores.....	141
Tabla 45	Razón cenizas/sólidos de Centros Termales	142
Tabla 46	Granulometría de peloides de Centros Termales	143
Tabla 47	Razón $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ vs hinchabilidad.....	143
Tabla 48	Materiales inorgánicos - Calor específico medio medido en el rango de 45 a 36° C	145
Tabla 49	Materiales orgánicos - Calor específico medio medido en el rango de 45 a 36° C	145
Tabla 50	Calores específicos encontrados en la bibliografía	145
Tabla 51	Productos inorgánicos. Calor específico en función de sus porcentajes de agua y arcilla en peloides extemporáneos.....	146
Tabla 52	Productos orgánicos. Calor específico en función de sus porcentajes de agua y arcilla en peloides extemporáneos.....	146
Tabla 53	Calor específico calculado de peloides	147
Tabla 54	Productos inorgánicos. Calor específico en función agua y cenizas...	147
Tabla 55	Productos orgánicos. Calor específico en función de agua y cenizas.	147
Tabla 56	Productos inorgánicos. Calor específico en J/gK según las fórmulas [1] y Armijo, y % de diferencia.....	148
Tabla 57	Productos orgánicos. Calor específico en J/gK según las fórmulas [1] y Armijo, y % de diferencia.....	148
Tabla 58	Productos orgánicos. Calor específico en J/gK de peloides de centros termales españoles y extranjeros preparados con los productos objeto de estudio	148
Tabla 59	Productos gánicos. Calor específico en J/gK de peloides de centros termales españoles y extranjeros preparados con los productos objeto de estudio	149

Tabla 60	Tiempos de relajación crecientes de productos inorgánicos.....	151
Tabla 61	Tiempos de relajación crecientes de productos orgánicos.....	151
Tabla 62	Valores de x_r , para una Dureza de referencia $H_r = 700$ g.....	153
Tabla 63	Clasificación en función de Humedad de semitransición, x_{sH} , para la dureza	154
Tabla 64	Clasificación en función de la Adhesividad de referencia, A_r	154
Tabla 65	Clasificación en función de la Humedad de semitransición para la adhesividad, x_s	155
Tabla 66	Dureza y adhesividad de los peloides de centros termales españoles y extranjeros	155
Tabla 67	Cohesión y tamaño de partícula	156
Tabla 68	Parámetros de textura instrumental y termalidad de los productos	157

ANEXO II

Gráfico 1	Parámetros de textura instrumental	40
Gráfico 2	Parámetros de caracterización	46
Gráfico 3	Parámetros estadísticos de distribución de partículas.....	63
Gráfico 4	Parámetros estadísticos de distribución de partículas.....	63
Gráfico 5	Parámetros estadísticos de distribución de partículas.....	64
Gráfico 6	Parámetros estadísticos de distribución de partículas.....	65
Gráfico 7	Variación calor específico con la temperatura. ATOX	68
Gráfico 8	CAI-Q análisis mineralógico ATOX.....	73
Gráfico 9	CAI-G análisis mineralógico ATOX.....	73
Gráfico 10	CAI-Q análisis mineralógico Bentonita Al	74
Gráfico 11	CAI-G análisis mineralógico Bentonita Al	74
Gráfico 12	CAI-Q análisis mineralógico Bentonita Mg.....	75
Gráfico 13	CAI-G análisis mineralógico Bentonita Mg.....	75
Gráfico 14	CAI-Q análisis mineralógico Bentonita Volcangel	76
Gráfico 15	CAI-G análisis mineralógico Bentonita Volcangel	76
Gráfico 16	CAI-Q análisis mineralógico Caolín	77
Gráfico 17	CAI-G análisis mineralógico Caolín	77
Gráfico 18	CAI-Q análisis mineralógico Kerolita.....	78
Gráfico 19	CAI-G análisis mineralógico Kerolita.....	78
Gráfico 20	CAI-Q análisis mineralógico Palygel	79
Gráfico 21	CAI-G análisis mineralógico Palygel	79
Gráfico 22	CAI-Q análisis mineralógico SPLF	80
Gráfico 23	CAI-G análisis mineralógico SPLF	80
Gráfico 24	Histograma granulometría ATOX.....	84

Gráfico 25 Histograma granulometría Bentonita Al.....	84
Gráfico 26 Histograma granulometría Bentonita Mg	85
Gráfico 27 Histograma granulometría Bentonita Volcangel	85
Gráfico 28 Histograma granulometría Caolín	85
Gráfico 29 Histograma granulometría Kerolita	86
Gráfico 30 Histograma granulometría Palygel	86
Gráfico 31 Histograma granulometría SPLF	86
Gráfico 32 Materiales inorgánicos - Diagrama barras del tamaño de partículas	87
Gráfico 33 Histograma granulometría Avicel.....	88
Gráfico 34 Histograma granulometría PLANTOBALT	88
Gráfico 35 Histograma granulometría Turba molida.....	89
Gráfico 36 Materiales orgánicos - Diagrama barras del tamaño de partículas...	87
Gráfico 37 Curva de enfriamiento de ATOX	93
Gráfico 38 Curva de enfriamiento de Bentonita Al	94
Gráfico 39 Curva de enfriamiento de Bentonita Mg	94
Gráfico 40 Curva de enfriamiento de Bentonita Volcangel.....	95
Gráfico 41 Curva de enfriamiento de Caolín.....	95
Gráfico 42 Curva de enfriamiento de Kerolita	96
Gráfico 43 Curva de enfriamiento de Palygel	96
Gráfico 44 Curva de enfriamiento de SPLF	97
Gráfico 45 Curva de enfriamiento de Avicel.....	98
Gráfico 46 Curva de enfriamiento de PLANTOBALT	98
Gráfico 47 Curva de enfriamiento de Turba molida.....	99
Gráfico 48 Curva de enfriamiento del agua destilada.....	100
Gráfico 49 Curva de textura instrumental de ATOX.....	101
Gráfico 50 Curva de textura instrumental de Bentonita Al	101

Gráfico 51 Curva de textura instrumental de Bentonita Mg.....	102
Gráfico 52 Curva de textura instrumental de Bentonita Volcangel.....	102
Gráfico 53 Curva de textura instrumental de Caolín	103
Gráfico 54 Curva de textura instrumental de Kerolita.....	103
Gráfico 55 Curva de textura instrumental de Palygel.....	104
Gráfico 56 Curva de textura instrumental de SPLF	104
Gráfico 57 Curva de textura instrumental de Avicel	105
Gráfico 58 Curva de textura instrumental de PLANTOBALT.....	105
Gráfico 59 Curva de textura instrumental de Turba molida	106
Gráfico 60 Curva de variación dureza con humedad de ATOX.....	107
Gráfico 61 Curva de variación dureza con humedad de Bentonita Al	108
Gráfico 62 Curva de variación dureza con humedad de Bentonita Mg.....	108
Gráfico 63 Curva de variación dureza con humedad de Bentonita Volcangel...	109
Gráfico 64 Curva de variación dureza con humedad de Caolín	109
Gráfico 65 Curva de variación dureza con humedad de Kerolita.....	110
Gráfico 66 Curva de variación dureza con humedad de Palygel.....	110
Gráfico 67 Curva de variación dureza con humedad de SPLF	111
Gráfico 68 Curva de variación dureza con humedad de Avicel	111
Gráfico 69 Curva de variación dureza con humedad de PLANTOBALT.....	112
Gráfico 70 Curva de variación dureza con humedad de Turba molida	112
Gráfico 71 Curvas variación dureza con humedad de productos inorgánicos....	113
Gráfico 72 Curvas variación de la adhesividad con humedad de ATOX.....	115
Gráfico 73 Curvas variación de la adhesividad con humedad de Bentonita Al..	115
Gráfico 74 Curvas variación de la adhesividad con humedad de Bentonita Mg	116
Gráfico 75 Curvas variación de la adhesividad con humedad de Bentonita Volcangel	116

Gráfico 76	Curvas variación de la adhesividad con humedad de Caolín	117
Gráfico 77	Curvas variación de la adhesividad con humedad de Kerolita.....	117
Gráfico 78	Curvas variación de la adhesividad con humedad de Palygel	118
Gráfico 79	Curvas variación de la adhesividad con humedad de SPLF	118
Gráfico 80	Curvas variación de la adhesividad con humedad de Avicel	119
Gráfico 81	Curvas variación de adhesividad con humedad de PLANTOBALT	119
Gráfico 82	Curvas variación de la adhesividad con humedad de Turba molida	120
Gráfico 83	Curvas de variación adhesividad con humedad de productos inorgánicos	120
Gráfico 84	Variación del calor específico de los extemporáneos con el % de agua	149
Gráfico 85	Variación del calor específico de peloides al modificar su composición en agua y en proporción de producto sólidos	150

ANEXO III

Figura 1	Texturímetro.....	39
Figura 2	Hinchabilidad de las arcillas y Avicel PH	90
Figura 3	Estructura de las capas tetraédricas.....	125
Figura 4	Unidad fundamental de los filosilicatos.....	125
Figura 5	Unidad octaédrica	126
Figura 6	Estructura en lámina 1:1	126
Figura 7	Estructura en lámina 2:1	127
Figura 8	Estructura enlaces celulosa	138
Figura 9	Estructura celulosa microcristalina	139

ANEXO IV

DATOS NUMÉRICOS

GRANULOMETRÍA

Materiales inorgánicos:

1) ATOX

Tamaño (μm)	% Volumen En	Tamaño (μm)	% Volumen En
0,0876	0,00	0,767	0,94
0,0995	0,00	0,872	0,93
0,113	0,00	0,991	0,78
0,128	0,00	1,13	0,63
0,146	0,00	1,28	0,57
0,166	0,00	1,45	0,65
0,188	0,00	1,65	0,87
0,214	0,00	1,88	1,19
0,243	0,00	2,13	1,56
0,276	0,00	2,42	1,91
0,314	0,00	2,75	2,25
0,357	0,00	3,12	2,56
0,405	0,00	3,55	2,86
0,460	0,00	4,03	3,15
0,523	0,16	4,58	3,42
0,594	0,46	5,21	3,68
0,675	0,76	5,92	3,89

Tamaño (μm)	% Volumen En	Tamaño (μm)	% Volumen En
6,72	4,06	58,9	1,51
7,64	4,18	66,9	1,15
8,68	4,25	76,0	0,83
9,86	4,28	86,4	0,56
11,2	4,26	98,1	0,35
12,7	4,22	111	0,19
14,5	4,17	127	0,06
16,4	4,10	144	0,00
18,7	4,02	163	0,00
21,2	3,92	186	0,00
24,1	3,78	211	0,00
27,4	3,60	240	0,00
31,1	3,35	272	0,00
35,3	3,05	310	0,00
40,1	2,69	352	0,00
45,6	2,30	400	0,00
51,8	1,90	454	0,00

2) Bentonita Al

Tamaño (μm)	% Volumen En	Tamaño (μm)	% Volumen En
0,0876	0,00	0,767	0,42
0,0995	0,00	0,872	0,49
0,113	0,00	0,991	0,58
0,128	0,00	1,13	0,70
0,146	0,00	1,28	0,87
0,166	0,00	1,45	1,08
0,188	0,00	1,65	1,35
0,214	0,00	1,88	1,66
0,243	0,00	2,13	2,00
0,276	0,00	2,42	2,36
0,314	0,00	2,75	2,70
0,357	0,00	3,12	3,04
0,405	0,00	3,55	3,36
0,460	0,09	4,03	3,65
0,523	0,17	4,58	3,91
0,594	0,26	5,21	4,14
0,675	0,34	5,92	4,34

Tamaño (μm)	% Volumen En	Tamaño (μm)	% Volumen En
6,72	4,51	58,9	0,59
7,64	4,64	66,9	0,33
8,68	4,73	76,0	0,15
9,86	4,78	86,4	0,00
11,2	4,78	98,1	0,00
12,7	4,73	111	0,00
14,5	4,62	127	0,00
16,4	4,46	144	0,00
18,7	4,24	163	0,00
21,2	3,96	186	0,00
24,1	3,61	211	0,00
27,4	3,22	240	0,00
31,1	2,77	272	0,00
35,3	2,29	310	0,00
40,1	1,81	352	0,00
45,6	1,34	400	0,00
51,8	0,93	454	0,00

3) Bentonita Mg

Tamaño (μm)	% Volumen En	Tamaño (μm)	% Volumen En
6,72	4,80	58,9	0,49
7,64	5,03	66,9	0,26
8,68	5,20	76,0	0,11
9,86	5,31	86,4	0,00
11,2	5,33	98,1	0,00
12,7	5,28	111	0,00
14,5	5,14	127	0,00
16,4	4,92	144	0,00
18,7	4,62	163	0,00
21,2	4,26	186	0,00
24,1	3,83	211	0,00
27,4	3,34	240	0,00
31,1	2,82	272	0,00
35,3	2,27	310	0,00
40,1	1,74	352	0,00
45,6	1,25	400	0,00
51,8	0,83	454	0,00

4) Bentonita Volcangel

Tamaño (μm)	% Volumen En	Tamaño (μm)	% Volumen En
6,72	4,81	58,9	1,46
7,64	4,89	66,9	1,16
8,68	4,87	76,0	0,87
9,86	4,76	86,4	0,60
11,2	4,59	98,1	0,37
12,7	4,37	111	0,18
14,5	4,13	127	0,03
16,4	3,89	144	0,00
18,7	3,66	163	0,00
21,2	3,44	186	0,00
24,1	3,24	211	0,00
27,4	3,04	240	0,00
31,1	2,83	272	0,00
35,3	2,60	310	0,00
40,1	2,34	352	0,00
45,6	2,06	400	0,00
51,8	1,77	454	0,00

5) Caolin G-40/7M

Tamaño (μm)	% Volumen En	Tamaño (μm)	% Volumen En
0,0876	0,00	0,767	0,37
0,0995	0,00	0,872	0,40
0,113	0,00	0,991	0,43
0,128	0,00	1,13	0,48
0,146	0,00	1,28	0,55
0,166	0,00	1,45	0,65
0,188	0,00	1,65	0,78
0,214	0,00	1,88	0,93
0,243	0,00	2,13	1,10
0,276	0,00	2,42	1,29
0,314	0,00	2,75	1,50
0,357	0,00	3,12	1,72
0,405	0,06	3,55	1,96
0,460	0,13	4,03	2,21
0,523	0,21	4,58	2,48
0,594	0,28	5,21	2,77
0,675	0,33	5,92	3,06

Tamaño (μm)	% Volumen En	Tamaño (μm)	% Volumen En
6,72	3,37	58,9	1,57
7,64	3,69	66,9	1,04
8,68	4,01	76,0	0,61
9,86	4,34	86,4	0,20
11,2	4,65	98,1	0,01
12,7	4,93	111	0,00
14,5	5,15	127	0,00
16,4	5,31	144	0,00
18,7	5,37	163	0,00
21,2	5,33	186	0,00
24,1	5,16	211	0,00
27,4	4,87	240	0,00
31,1	4,46	272	0,00
35,3	3,96	310	0,00
40,1	3,38	352	0,00
45,6	2,77	400	0,00
51,8	2,15	454	0,00

6) Kerolita

Tamaño (μm)	% Volumen En	Tamaño (μm)	% Volumen En
0,0876	0,00	0,767	0,19
0,0995	0,00	0,872	0,30
0,113	0,00	0,991	0,37
0,128	0,00	1,13	0,42
0,146	0,00	1,28	0,49
0,166	0,00	1,45	0,61
0,188	0,00	1,65	0,79
0,214	0,00	1,88	0,99
0,243	0,00	2,13	1,19
0,276	0,00	2,42	1,38
0,314	0,00	2,75	1,53
0,357	0,00	3,12	1,67
0,405	0,00	3,55	1,80
0,460	0,00	4,03	1,93
0,523	0,00	4,58	2,06
0,594	0,00	5,21	2,20
0,675	0,08	5,92	2,34

Tamaño (μm)	% Volumen En	Tamaño (μm)	% Volumen En
6,72	2,48	58,9	3,62
7,64	2,63	66,9	2,80
8,68	2,78	76,0	1,97
9,86	2,95	86,4	1,22
11,2	3,14	98,1	0,62
12,7	3,35	111	0,09
14,5	3,61	127	0,00
16,4	3,90	144	0,00
18,7	4,24	163	0,00
21,2	4,59	186	0,00
24,1	4,94	211	0,00
27,4	5,24	240	0,00
31,1	5,43	272	0,00
35,3	5,46	310	0,00
40,1	5,30	352	0,00
45,6	4,93	400	0,00
51,8	4,36	454	0,00

7) Palygel SMV

Tamaño (μm)	% Volumen En	Tamaño (μm)	% Volumen En
0,0876	0,00	0,767	0,25
0,0995	0,00	0,872	0,36
0,113	0,00	0,991	0,42
0,128	0,00	1,13	0,45
0,146	0,00	1,28	0,52
0,166	0,00	1,45	0,67
0,188	0,00	1,65	0,91
0,214	0,00	1,88	1,23
0,243	0,00	2,13	1,58
0,276	0,00	2,42	1,94
0,314	0,00	2,75	2,27
0,357	0,00	3,12	2,60
0,405	0,00	3,55	2,92
0,460	0,00	4,03	3,24
0,523	0,00	4,58	3,56
0,594	0,00	5,21	3,87
0,675	0,11	5,92	4,16

Tamaño (μm)	% Volumen En	Tamaño (μm)	% Volumen En
6,72	4,42	58,9	0,64
7,64	4,64	66,9	0,33
8,68	4,82	76,0	0,13
9,86	4,97	86,4	0,00
11,2	5,06	98,1	0,00
12,7	5,10	111	0,00
14,5	5,09	127	0,00
16,4	5,01	144	0,00
18,7	4,86	163	0,00
21,2	4,63	186	0,00
24,1	4,31	211	0,00
27,4	3,88	240	0,00
31,1	3,37	272	0,00
35,3	2,80	310	0,00
40,1	2,19	352	0,00
45,6	1,60	400	0,00
51,8	1,07	454	0,00

8) SPLF ELITE

Tamaño (µm)	% Volumen En	Tamaño (µm)	% Volumen En
0,0876	0,00	0,767	0,00
0,0995	0,00	0,872	0,00
0,113	0,00	0,991	0,00
0,128	0,00	1,13	0,00
0,146	0,00	1,28	0,00
0,166	0,00	1,45	0,09
0,188	0,00	1,65	0,22
0,214	0,00	1,88	0,42
0,243	0,00	2,13	0,68
0,276	0,00	2,42	0,99
0,314	0,00	2,75	1,35
0,357	0,00	3,12	1,78
0,405	0,00	3,55	2,29
0,460	0,00	4,03	2,89
0,523	0,00	4,58	3,57
0,594	0,00	5,21	4,27
0,675	0,00	5,92	4,98

Tamaño (μm)	% Volumen En	Tamaño (μm)	% Volumen En
6,72	5,63	58,9	0,88
7,64	6,18	66,9	0,78
8,68	6,57	76,0	0,68
9,86	6,76	86,4	0,57
11,2	6,73	98,1	0,45
12,7	6,49	111	0,32
14,5	6,05	127	0,20
16,4	5,47	144	0,10
18,7	4,79	163	0,00
21,2	4,08	186	0,00
24,1	3,38	211	0,00
27,4	2,75	240	0,00
31,1	2,21	272	0,00
35,3	1,77	310	0,00
40,1	1,43	352	0,00
45,6	1,18	400	0,00
51,8	1,01	454	0,00

Materiales orgánicos:

9) Avicel PH -101

Tamaño (µm)	% Volumen En	Tamaño (µm)	% Volumen En
0,0876	0,00	0,767	0,17
0,0995	0,00	0,872	0,20
0,113	0,00	0,991	0,21
0,128	0,00	1,13	0,19
0,146	0,00	1,28	0,17
0,166	0,00	1,45	0,16
0,188	0,00	1,65	0,17
0,214	0,00	1,88	0,19
0,243	0,00	2,13	0,21
0,276	0,00	2,42	0,22
0,314	0,00	2,75	0,23
0,357	0,00	3,12	0,25
0,405	0,00	3,55	0,29
0,460	0,00	4,03	0,34
0,523	0,00	4,58	0,40
0,594	0,00	5,21	0,46
0,675	0,10	5,92	0,52

Tamaño (µm)	% Volumen En	Tamaño (µm)	% Volumen En
6,72	0,58	58,9	7,00
7,64	0,64	66,9	6,33
8,68	0,72	76,0	5,50
9,86	0,83	86,4	4,55
11,2	1,02	98,1	3,56
12,7	1,31	111	2,58
14,5	1,74	127	1,69
16,4	2,31	144	0,96
18,7	3,04	163	0,43
21,2	3,89	186	0,12
24,1	4,80	211	0,00
27,4	5,71	240	0,00
31,1	6,51	272	0,00
35,3	7,13	310	0,00
40,1	7,52	352	0,00
45,6	7,62	400	0,00
51,8	7,44	454	0,00

10) PLANTO BALT

Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In
0,0679	0,00	0,460	0,00	3,12	0,11
0,0771	0,00	0,523	0,00	3,55	0,12
0,0876	0,00	0,594	0,00	4,03	0,13
0,0995	0,00	0,675	0,00	4,58	0,14
0,113	0,00	0,767	0,00	5,21	0,15
0,128	0,00	0,872	0,00	5,92	0,16
0,146	0,00	0,991	0,00	6,72	0,17
0,166	0,00	1,13	0,00	7,64	0,18
0,188	0,00	1,28	0,00	8,68	0,20
0,214	0,00	1,45	0,00	9,86	0,23
0,243	0,00	1,65	0,00	11,2	0,26
0,276	0,00	1,88	0,001	12,7	0,31
0,314	0,00	2,13	0,07	14,5	0,36
0,357	0,00	2,42	0,08	16,4	0,42
0,405	0,00	2,75	0,10	18,7	0,48

Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In
21,2	0,54	144	3,68	976	2,61
24,1	0,60	163	3,77	1110	2,08
27,4	0,65	186	3,85	1260	1,59
31,1	0,71	211	3,95	1430	1,16
35,3	0,79	240	4,08	1630	0,77
40,1	0,91	272	4,24	1850	0,41
45,6	1,07	310	4,41	2100	0,24
51,8	1,30	352	4,58	2390	0,17
58,9	1,60	400	4,69	2710	0,11
66,9	1,95	454	4,73	3080	0,05
76,0	2,33	516	4,66	3500	
86,4	2,71	586	4,45		
98,1	3,06	666	4,12		
111	3,34	756	3,67		
127	3,54	859	3,16		

11) Turba molida

Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In	Size (µm)	% Volume In
0,460	0,001	3,12	1,09	21,2	1,72	144	2,71
0,523	0,13	3,55	1,17	24,1	1,84	163	2,58
0,594	0,26	4,03	1,23	27,4	1,99	186	2,53
0,675	0,37	4,58	1,28	31,1	2,17	211	2,54
0,767	0,42	5,21	1,32	35,3	2,38	240	2,62
0,872	0,41	5,92	1,35	40,1	2,60	272	2,72
0,991	0,37	6,72	1,37	45,6	2,82	310	2,81
1,13	0,35	7,64	1,39	51,8	3,03	352	2,82
1,28	0,36	8,68	1,41	58,9	3,20	400	2,71
1,45	0,43	9,86	1,43	66,9	3,31	454	2,45
1,65	0,54	11,2	1,45	76,0	3,35	516	2,04
1,88	0,66	12,7	1,47	86,4	3,31	586	1,51
2,13	0,79	14,5	1,51	98,1	3,20	666	0,92
2,42	0,91	16,4	1,56	111	3,05	756	0,45
2,75	1,01	18,7	1,62	127	2,87	859	0,09

VARIACIÓN DE LA DUREZA CON EL % DE AGUA

Materiales inorgánicos:

1) ATOX

Agua %	g
55,3	1322,6
61,6	666,9
64,2	492,6
66,9	376,4
68,3	331,6
70,9	260,9
72,6	229,0
74,2	180,9
74,9	165,9
76,4	134,2
77,5	118,7
77,6	118,1
78,1	112,4
78,7	98,1
78,8	96,8
79,6	92,6
80,3	86,1
81,0	76,9
81,5	66,6
82,2	68,1
82,5	63,6
83,1	57,5

2) Bentonita Al

Agua %	g
48,0	963,8
49,3	760,3
50,1	645,8
50,6	552,8
51,9	465,0
53,2	335,8
53,5	320,3
54,3	299,0
55,2	234,0
56,7	167,7
56,9	151,3
57,5	140,3
59,1	107,3
59,4	102,8
60,1	89,3
60,9	70,8
61,5	61,3
62,0	58,8
63,0	45,8
63,6	38,8
64,3	32,8
65,3	30,0
65,6	34,0
66,0	25,7
66,7	23,8
67,3	20,5
69,0	10,8
69,1	14,2
71,4	9,0
72,5	7,5

3) Bentonita Mg

Agua %	g
53,4	910,8
55,9	578,0
57,3	483,3
59,3	379,5
60,7	277,0
63,1	217,5
63,8	189,2
64,6	175,3
65,4	150,2
65,9	138,2
66,8	113,3
68,1	94,3
69,3	78,8
70,1	65,8
70,7	54,8
71,1	55,0
71,5	44,5
71,9	48,2
72,5	39,7
73,0	35,3
74,4	25,5
75,0	23,0
76,6	17,7
79,2	12,3
79,4	10,3
81,0	7,5

4) Bentonita Volcangel

Agua %	g
51,1	1728,7
54,9	1142,9
59,3	692,0
60,7	584,6
61,8	541,9
63,7	431,4
65,2	389,4
66,3	348,1
67,6	301,1
69,4	251,8
70,6	219,6
72,0	188,4
72,9	163,9
74,2	134,5
76,5	107,9
77,1	99,8
77,9	89,8
79,0	80,1
80,2	63,4
80,5	63,0
81,4	54,5
82,0	48,5
82,7	41,8
83,4	37,4
84,0	33,1
84,5	29,6
86,0	23,8
86,9	21,5

5) Caolin G-40/7M

Agua %	g
30,5	1235
34,1	545,8
37,3	248,1
41,3	100,5
43,9	57,3
46,5	36,4
48,9	23,5
51,7	17
54,6	12,9

6) Kerolita

Agua %	g
47,4	1045,0
47,5	877,5
47,6	906,0
48,5	715,5
48,9	640,3
50,0	460,3
50,5	452,8
51,2	372,2
52,0	301,2
53,4	223,5
55,1	153,3
55,8	115,8
56,2	100,2
56,4	96,0
56,6	87,0
57,5	68,7
58,1	58,5
58,7	57,3
59,1	51,0
59,4	45,7
60,1	36,3
61,2	30,0
62,1	25,5
63,3	21,3
65,0	15,5
68,2	8,7

7) Palygel SMV

Agua %	g
57,1	1314
58,6	913,3
62,0	469,1
63,4	346
64,9	282,9
67,1	178,4
69,5	120,6
72,0	73,9
73,3	55,9
74,5	38,5
76,0	33,5
77,3	25,9
78,4	21,3
79,6	16,5

8) SPLF ELITE

Agua %	g
56,3	2688,0
59,1	1063,1
61,3	781,6
63,3	561,5
64,0	459,1
65,2	380,6
67,0	340,6
68,6	224,8
69,5	204,5
71,0	131,6
71,6	128,6
72,3	115,1
73,3	97,8
74,1	81,4
75,0	68,1
75,7	72,5
76,6	57,7
77,5	48,1
78,9	46,8
79,6	37,0
80,0	32,5
81,0	30,8
81,7	26,4
82,5	25,0
83,4	21,3
84,1	20,4
84,5	14,3
85,1	11,9

Materiales orgánicos:

9) Avicel PH -101

Agua %	g
58,0	1468,3
58,6	1082,0
58,5	911,3
60,3	791,7
61,3	435,3
61,7	448,0
65,9	173,0
66,9	134,3
66,8	126,5
68,6	115,8
70,2	76,3
71,9	38,7
72,5	30,0
74,4	18,8
75,5	15,2

10) PLANTO BALT

Agua %	g
71,2	1271,0
74,7	1581,2
76,9	1681,0
79,7	1823,3
80,9	1699,8
83,0	1593,0
84,9	999,2
85,8	827,3
88,0	468,7
88,9	207,8

11) Turba molida

Agua %	g
41,4	3261,1
41,8	3495,3
42,6	3748,0
44,9	4375,7
48,2	3980,5
49,1	4174,6
52,2	3488,3
54,5	2157,0
56,1	1388,3
56,7	1015,3

VARIACIÓN DE LA ADHESIVIDAD CON EL % DE AGUA

Materiales inorgánicos:

1) ATOX

Agua %	g s
53,2	11988,2
61,6	8312,2
64,1	6231,5
66,8	4835,6
68,3	4219,4
70,9	3285,8
72,6	2969,5
74,2	2233,2
74,8	2164,9
76,3	1713,1
77,4	1520,4
77,6	1482,3
78,0	1409,5
78,7	1272,4
78,8	1209,6
79,5	1113,7
80,2	1012,4
80,9	908,5
81,5	795,7
82,1	777,3
82,5	744,4
83,1	658,4

2) Bentonita Al

Agua %	g s
48,0	11131,3
49,3	9808,8
50,1	7991,8
50,6	7070,7
51,9	5779,6
53,2	4144,0
53,5	3974,0
54,3	3350,4
55,2	2740,9
56,7	1900,9
56,9	1723,5
57,5	1664,2
59,1	1231,8
59,4	1162,4
60,1	1007,5
60,9	777,0
61,5	685,1
62,0	655,3
63,0	524,7
63,6	450,7
64,3	380,9
65,3	335,2
65,6	337,2
66,0	281,1
66,7	243,6
67,3	208,2
69,0	86,2
69,1	129,4
71,4	63,1
72,5	41,2

3) Bentonita Mg

Agua %	g s
53,4	10558,4
55,9	7210,3
57,3	5820,3
59,3	4569,8
60,7	3415,6
63,1	2523,5
63,8	2159,5
64,6	1974,5
65,4	1671,6
65,9	1549,5
66,8	1268,6
68,1	1077,3
69,3	896,5
70,1	742,4
70,7	647,8
71,1	605,4
71,5	517,6
71,9	525,5
72,5	428,7
73,0	380,9
74,4	263,3
75,0	246,3
76,6	175,0
79,2	100,5
79,4	82,7
81,0	46,4

4) Bentonita Volcangel

Agua %	g s
51,1	23240,9
54,9	14466,6
59,3	8398,8
60,7	7178,9
61,8	6577,7
63,7	5550,8
65,2	4697,8
66,3	4153,5
67,6	3633,4
69,4	2996,3
70,6	2631,5
72,0	2222,3
72,9	1958,6
74,2	1687,9
76,5	1255,7
77,1	1150,7
77,9	995,9
79,0	908,5
80,2	749,7
80,5	746,6
81,4	615,4
82,0	545,3
82,7	481,9
83,4	419,3
84,0	368,4
84,5	332,8
86,0	223,2
86,9	181,9

5) Caolin G-40/7M

Agua %	g s
30,5	8018,9
34,1	4245,0
37,3	2063,4
41,3	851,5
43,9	492,6
46,5	298,9
48,9	204,2
51,7	146,0
54,6	99,8

6) Kerolita

Agua %	g s
47,4	10464,5
47,5	9653,7
47,6	9634,9
48,5	8079,2
48,9	7392,9
50,0	5981,6
50,5	5267,8
51,2	4332,5
52,0	3503,7
53,4	2481,2
55,1	1716,7
55,8	1335,7
56,2	1115,6
56,4	1041,0
56,6	920,2
57,5	738,1
58,1	629,7
58,7	561,4
59,1	496,2
59,4	445,5
60,1	355,2
61,2	276,9
62,1	247,4
63,3	195,5
65,0	132,8
68,2	62,8

7) Palygel SMV

Agua %	g s
54,8	8240,8
58,6	6676,5
62,0	4335,8
64,4	3169,2
65,9	2721,2
68,1	1906,3
70,0	1358,8
72,0	859,5
73,3	599,5
74,5	412,4
76,0	324,4
77,3	225,1
78,4	198,8
79,6	150,6

8) SPLF ELITE

Agua %	g s
56,3	15831,9
59,1	11536,8
62,3	8678,1
63,3	6940,6
64,0	4487,6
69,5	2170,7
71,0	1632,2
71,6	1590,4
72,3	1408,1
73,3	1179,7
74,1	924,0
75,0	782,1
75,7	802,1
76,6	628,9
77,5	526,2
78,9	508,8
79,6	436,2
80,0	387,7
80,4	414,5
81,0	357,3
81,7	310,7
82,4	252,0
83,4	192,4
84,1	195,2
84,5	149,5
85,1	117,1
86,0	91,2

Materiales orgánicos:

9) Avicel PH -101

Agua %	g s
57,9	4440,0
58,6	4023,5
58,4	3049,7
60,3	2108,3
61,2	2116,2
61,6	1976,3
65,8	930,2
66,8	700,2
66,7	915,9
68,6	685,2
70,1	425,4
71,8	236,4
72,5	188,3
74,3	93,5
75,4	87,7

10) PLANTO BALT

Agua %	g s
71,2	104,0
74,7	129,2
76,9	132,4
79,7	135,2
80,9	150,2
83,0	122,8
84,9	89,5
85,8	74,5
88,0	23,5

11) Turba molida

Agua %	g s
41,4	134,9
41,9	209,0
42,6	429,2
45,0	476,3
48,2	871,0
49,2	776,9
52,3	776,0
54,5	385,3
56,2	152,6
56,8	42,4